

Über acylierte Oniumsalze

Gerhard Lukasczyk

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER ACYLIERTE ONIUMSALZE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerhard Lukasczyk
aus
Duisburg

1961



Berichterstatter: 1. Prof.Dr. F. Klages
2. Prof.Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 2. 1961

Meiner lieben Frau
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität München im März 1958 begonnen und im Juli 1960 beendet.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Friedrich Klages,

der mir die Anregungen dazu gab, danke ich an dieser Stelle recht herzlich für die wertvollen Hinweise, die freundliche Unterstützung und sein stets gezeigtes Interesse.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Huisgen sowie Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab für meine durch den chemischen Unterricht geförderte Ausbildung.

<u>Zur Einführung</u>	1
<u>Theoretischer Teil</u>	4
<u>I. Über O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze</u>	
1. Zur Nomenklatur	4
2. Versuche zur Darstellung verschiedenartiger O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze	4
3. Die Zersetzungsreaktionen der O-Acyl-O,O-dialkyl- oxoniumsalze	7
4. Argumente für die angenommene Struktur eines O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzes	11
5. Acylierungsreaktionen der O-Acyl-O,O-dialkyl-oxonium- salze	12
a. Theoretische Überlegungen	12
b. Versuche zur Acylierung von Stickstoff-Basen	13
c. Einfache Acylierungsreaktionen	14
d. Acylierungsreaktionen aromatischer Verbindungen ...	15
e. Schlußbetrachtung	18
<u>II. Über Amidium- und Imidium-salze in der Reihe der Kohlensäure</u>	
1. Zur Konstitution der "Additionsverbindungen" aus Phosgen und tertiären aliphatischen Aminen	19
2. Die Zersetzungsreaktionen der Phosgen-Triäthylamin- Verbindung (= N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium- chlorid)	22
3. Über die Darstellung von N,N-Dialkyl-carbimidium- salzen	23
<u>Experimenteller Teil</u>	
I. Allgemeine Arbeitsmethoden	26
II. Beschreibung der Einzelversuche	
1. Versuch zur Darstellung von O-Acetyl-O,O-bis- diäthyl-oxonium-hexachlorostannat	28
a. Zur Darstellung des Zinntetrachlorid-Adduktes	28
b. Umsetzung mit Acetylchlorid	29

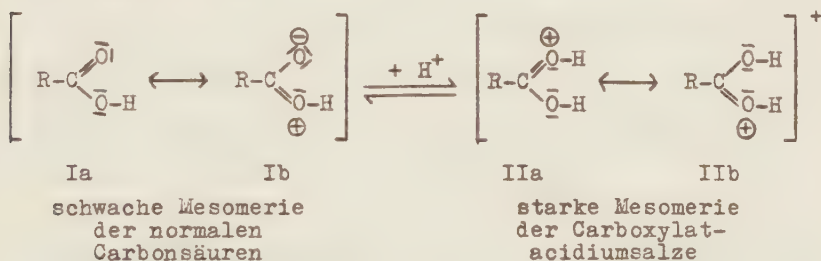
2. Versuch zur Darstellung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-tetrachloroaluminat	29
3. Versuch zur Darstellung von O-Benzoyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	30
a) Umsetzung von Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt mit Benzoylchlorid	30
b) Zur Darstellung des Antimonpentachlorid-Benzoesäureäthylester-Adduktes	31
4. Äthylbenzoat-acidium-hexachloroantimonat	
a) Darstellung aus dem Antimonpentachlorid-Benzoesäureäthylester-Addukt	31
b) Darstellung aus den Einzelkomponenten	32
5. Versuch zur Darstellung von O-Phenacetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	33
6. Zur Darstellung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	35
7. O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat	36
8. Die Thermische Spaltung (bei Zimmertemperatur) des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats	
a) Durchführung der Zersetzungsreaktion	38
b) Aufarbeitung der gasförmigen Zersetzungsprod.	39
c) Aufarbeitung des Zersetzungsrückstandes	39
d) Allgemeine Angaben über die Spaltungsversuche ..	43
9. Umsetzung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat mit Dimethylanilin	45
10. Umsetzung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat mit Triäthylamin	45
11. Hydrolyse des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats	46
12. Alkoholyse des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit n-Butylalkohol	47
13. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Triäthylammonium-chlorid	48
14. Reaktion des O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Triäthylammonium-chlorid	49

15. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Anisol.....	50
16. Reaktion des O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Anisol	53
17. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Benzol	54
18. Reaktion des O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Benzol	55
19. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Chlorbenzol	56
20. N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-chlorid (= Phosgen-Triäthylamin-Verbindung)	57
21. Zur Darstellung des Phosgen-Trimethylamin-Adduktes .	59
22. Die thermische Spaltung der Phosgen-Triäthylamin-Verbindung	
a) Durchführung der Zersetzungsreaktion	59
b) Aufarbeitung der leichtflüchtigen Produkte	60
c) Aufarbeitung des Zersetzungsrückstandes	61
23. N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-hexachloroantimonat	62
24. N,N-Dimethyl-carbimidium-hexachloroantimonat	63
25. N,N-Diäthyl-carbimidium-hexachloroantimonat	64
26. Durchführung der Leitfähigkeitemessungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd	64
Literaturverzeichnis	69

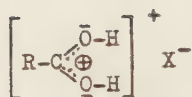
Zur Einführung

=====

Die Oniumsalze der Carbonsäuren und ihrer Derivate, die man auf Grund der neuesten Richtsätze der Internationalen Nomenklatur-Kommission (Lit. 1) zweckmäßig als Carboxylat-acidiumsals bezeichnen, wurden bisher hauptsächlich von F. KLAGES und seinen Mitarbeitern (Lit. 2,3,4) untersucht. Im Gegensatz zu den Carbonsäuren selbst, die zwischen den beiden energie-ungleichen Strukturen Ia und Ib zu einer nur schwach ausgeprägten Resonanz befähigt sind, entfalten die normalen Carboxylat-acidiumsals eine intensive Mesomerie zwischen den zwei energieglichen Grenzstrukturen IIa und IIb. Die Bildung der Oniumsalze wird hier also energetisch begünstigt, und infolgedessen gelang ihre Darstellung ohne besondere Schwierigkeiten.

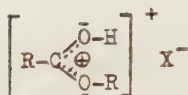


Das gleiche ist der Fall, wenn man in den beiden Grenzformeln IIa und IIb formal ein Wasserstoff-Atom bzw. auch beide durch Alkylreste ersetzt, man also zu den Oniumsalzen der Carbonsäureester (III), bzw. den von H. MEERWEIN u. Mitarbb. (Lit. 5) beschriebenen O,O'-Dialkyl-carboxylat-acidiumsals (IV) übergeht. Alle diese Verbindungen sind aber wegen ihrer relativen Stabilität nur von geringerem Interesse.



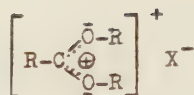
II

nicht alkyliertes
Carboxylat-
acidiumsalz



III

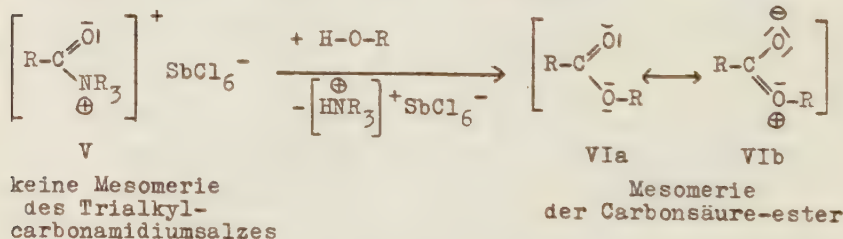
Monoalkyl-
carboxylat-
acidiumsalz



IV

Dialkyl-
carboxylat-
acidiumsalz

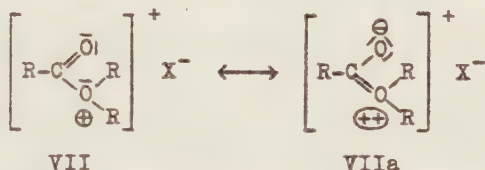
Eine andere Gruppe von Oniumsalzen der Carbonsäure-reihe wurde von F.KLAGES u. E.ZANGE (Lit. 3) in den N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums alzen (= N-Acyl-N,N,N-trialkyl-ammoniumsalzen) erschlossen. In diesen ist umgekehrt das Onium-Ion wegen der quartären Natur des Stickstoff-Atoms nicht mehr zur normalen Mesomerie der Carbonsäurederivate befähigt. Es sollten daher gerade diese Oniumsalze (V) besonders energiereich sein und eine gewisse Tendenz aufweisen, den Acylrest unter Bildung wieder zur Mesomerie befähigter Carbonsäurederivate (etwa VIa und VIb) abzuspalten. Als Beispiel sei die Alkoholyse des N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums alzes (V) angeführt:



Diese theoretisch geforderte große Acylierungsneigung konnte in der Tat nachgewiesen werden und reichte unter anderem dazu aus, Chlor-Ionen zu Säurechloriden zu acylieren.

Es lag nun nahe zu untersuchen, ob sich dieses auffallend starke Acylierungsvermögen mesomeriegehemmter Oniumsalze von Carbonsäurederivaten durch Verwendung geeigneter Substituenten am Onium-Atom nochmals steigern läßt. Dies dürfte in den von F.KLAGES u. E.MÜHLBAUER (Lit. 4)

erstmalig dargestellten O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzen (VII) der Fall sein. Diese sind zwar noch formal zu einer Mesomerie zwischen den Strukturen VII und VIIa befähigt, doch ist die Grenzformel VIIa mit dem zweifach positiv geladenen Sauerstoff-Atom zweifellos sehr energiereich, so daß ihr Anteil an der Mesomerie sicherlich minimal ist:



O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalz

In Anbetracht des größeren vom Oxonium-Sauerstoff ausgehenden elektrostatischen Effektes besteht hier also durchaus die Möglichkeit einer gegenüber den N,N,N-trialkyl-carbonamidiums Salzen (V) nochmals gesteigerten Acylierungstendenz.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die genaueren Bedingungen zur Darstellung der O - A c y l - O, O - d i a l k y l - o x o n i u m s a l z e zu ermitteln und ihre allgemeinen Eigenschaften, speziell ihre Acylierungswirkung zu untersuchen.

Außerdem sollte versucht werden, entsprechende von der Kohlensäure sich ableitende Amidium- und Imidiums Salze zu synthetisieren.

T h e o r e t i s c h e r T e i l

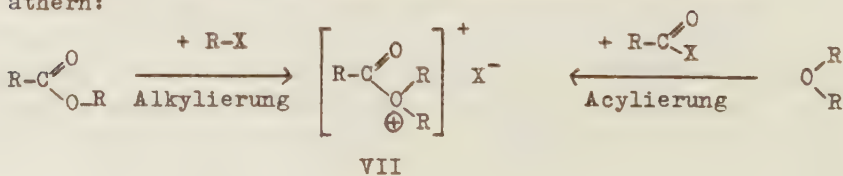
I. Über O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze

1. Zur Nomenklatur

Die O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze gehören in gewissem Sinn zur Gruppe der Carboxylat-acidiumsalsze und sollten als solche nach den neuesten Nomenklaturvorschlägen (Lit. 1) im Gegensatz zu den eingangs formulierten O,O'-Dialkyl-carboxylat-acidiumsalszen (IV) als O,O-Dialkyl-carboxylat-acidiumsalsze bezeichnet werden. Demgegenüber möchten wir die Benennung als O - A c y l - O , O - d i a l k y l - o x o n i u m s a l z e weiterhin beibehalten, da in ihnen die positive Ladung stets auf ein Sauerstoff-Atom lokalisiert bleibt. Dieser Bezeichnung soll im folgenden der Vorzug gegeben werden, weil sie besser das Vorhandensein einer intakten Acylgruppe und somit die besonderen Acylierungseigenschaften dieser Verbindungsklasse zum Ausdruck bringt.

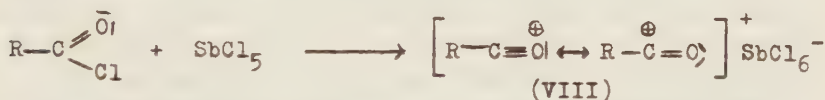
2. Versuche zur Darstellung verschiedenartiger O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze

Die O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze (VII) lassen sich formal sowohl von den Carbonsäureestern (als deren Alkylierungsprodukte) wie auch von den Dialkyläthern (als deren Acylierungsprodukte) ableiten. Hieraus ergeben sich im Sinne des folgenden Schemas grundsätzlich zwei Synthesemöglichkeiten, und zwar einmal die Alkylierung von Carbonsäureestern und zum anderen die Acylierung von Dialkyläthern:

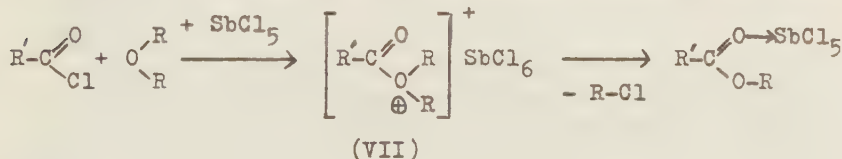


Von diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten läßt sich die erste jedoch nur schwer verwirklichen, da bei jedem Versuch, ein Alkyl-Kation auf die Estergruppe zu übertragen, der Carbonyl-Sauerstoff unter Bildung des energetisch begünstigteren symmetrischen O,O'-Dialkyl-carboxylat-acidiums Salzes (IV) alkyliert wird.

Für die zweite Darstellungsweise käme in erster Linie die Einwirkung von Carboxoniumsalzen (VIII) auf Äther in Betracht. In den zur Anwendung kommenden Gemischen aus Acylhalogeniden und Komplexbildnern liegen nämlich nach F. SEEL (Lit. 6,7) die Acyl-derivate sehr starker komplexer Säuren vor. Diese enthalten zumindest bei niedrigen Temperaturen das freie Acyl-Kation und zählen dementsprechend zu den stärksten überhaupt möglichen Acylierungsmitteln (vgl. auch S.18):

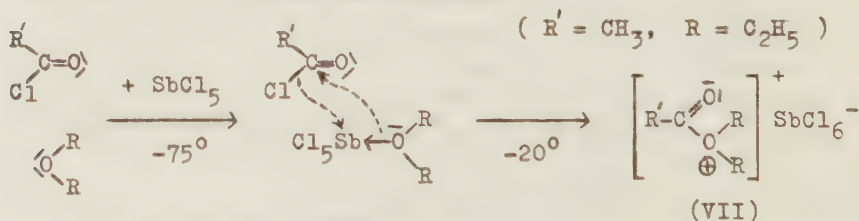


Einige erste von H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER (Lit. 8) durchgeführten Versuche, derartige Acyl-dialkyl-oxoniumsalze durch Zusammengeben der drei Komponenten Dialkyläther, Säurehalogenid und Metallhalogenid zu synthetisieren, schlugen jedoch fehl, weil stets sofort ein teilweiser Zerfall der aliphatischen Äther eintrat. Die Autoren nahmen daher an, daß das Acyl-dialkyl-oxoniumsalz (VII) zwar intermediär entsteht, aber so unbeständig ist, daß es unter Abspaltung eines Alkylrestes vom Sauerstoff in einen normalen Carbonsäureester und Alkylchlorid zerfällt. Diese Ätherspaltung (vgl. Lit. 8) kann man heute etwa folgendermaßen formulieren:



Unter diesen Umständen schien die Darstellung der angestrebten O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze nur bei tiefen Temperaturen aussichtsreich zu sein. Hier gelang es in der Tat F. KLAGES u. E. MÜHLBAUER (Lit. 4), die Reaktion auf der Stufe des Acyl-oxoniumsalzes (VII) zu unterbrechen; allerdings nur im Falle des Acetylchlorids mit Antimon(V)-chlorid als Komplexbildner, nachdem sie den Ansatz in der Weise modifizierten, daß man das Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt mit dem A c e t y l c h l o r i d umsetzte.

Zur näheren Erforschung dieses Reaktionsverlaufes wurden von uns Versuche unternommen, die Reihenfolge des Zusammengebens der Bildungskomponenten (Antimon(V)-chlorid, Diäthyläther und Acetylchlorid) zu variieren. Hierbei ergab sich, daß unabhängig von dieser Reihenfolge bei der Temperatur von -75° primär stets das kristallin anfallende Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt gebildet wird, und daß dieses erst beim Aufwärmen auf -20 bis -10° die an der auftretenden Gelbfärbung erkennbare Umwandlung in das Acyl-oxoniumsalz (VII) erfährt. Dessen Bildung scheint danach also garnicht über die Stufe des Carboxoniumsalzes (VIII) mit freien Acyl-Kationen zu verlaufen, sondern es handelt sich vermutlich um eine durch die Bildungstendenz des Hexachloroantimonat-Ions ausgelöste kryptoionogene Übertragung der Acylgruppe auf den Sauerstoff und des Säurechlorid-Chlors auf das Antimon:

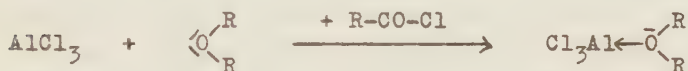


Andere Acylreste auf den Oxonium-Sauerstoff zu übertragen, erwies sich aber als außerordentlich schwierig, denn sowohl bei Verwendung von B e n z o y l c h l o r i d als auch von P h e n y l e s s i g s ä u r e c h l o r i d wurden selbst bei tiefer Temperaturen nur die Spaltungs-

produkte der angestrebten Acyl-oxoniumsalze aufgefunden. Auf den Mechanismus dieser Spaltungsreaktionen wird weiter unten näher eingegangen.

Lediglich im Falle des Propionylchlorids gelang es, das entsprechende Acyl-oxoniumsalz herzustellen. Es fiel jedoch nicht mehr rein an, sondern nur in Form einer Doppelverbindung mit einem halben Mol des Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes.

Schließlich wurde auch noch der Komplexbildner variiert. Hier konnte jedoch weder bei Verwendung von Aluminiumchlorid noch von Zinn-tetrachlorid eine Umsetzung über die Bildung der Äther-Addukte hinaus festgestellt werden:



Es hat also den Anschein, als ob die komplexbildende Kraft dieser Metallhalogenide nicht mehr ausreicht, das Chlor vom Acyl-Kohlenstoff in Gegenwart von Äther abzulösen.

3. Die Zersetzungsreaktionen der O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze

Im Gegensatz zu den recht beständigen N,N,N-Trialkyl-carbonamidiumsalsen von F.KLAGES u. E.ZANGE (Lit. 3) sind die O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze recht labile Verbindungen, die an der Luft nach Chlorwasserstoff riechen und innerhalb weniger Sekunden zerfließen.

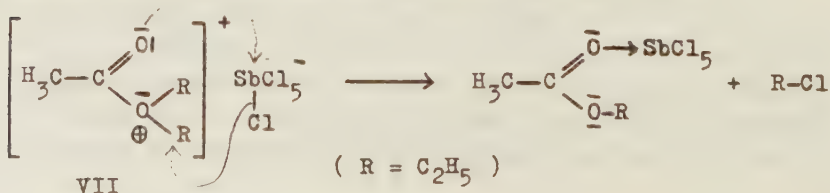
Die bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitseinsatz stattfindende thermische Spaltung des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats wurde eingehend untersucht. Sie beginnt stets mit einer Orange-färbung und Verbackung der ursprünglich zitronengelben Kristalle, der eine langsame Verflüssigung des Kristall-

breis folgt. Schließlich geht die orangerote Farbe in Dunkelbraun über. Das Zersetzungsprodukt enthält relativ große Mengen leicht flüchtiger Substanzen, die beim Anlegen eines Vakuums unter starkem Aufschäumen absieden.

An definierten Reaktionsprodukten konnten isoliert werden: 1. im Destillat Äthylchlorid und in geringer Menge Chlorwasserstoff, 2. aus dem dunkelbraunen Zersetzungsrückstand durch Fällen mit Äthylchlorid das Diäthylxoniumhexachloroantimonat-diäthylätherat (Lit. 9), das im folgenden stets kurz als "Äthersalz" bezeichnet werden soll, und 3. aus dem Filtrat nach Zersetzung mit Natriumhydrogencarbonat Essigsäureäthylester, etwas Essigsäure und Antimon(V)-oxyd.

Schon diese wenigen Spaltungsprodukte deuten darauf hin, daß die Reaktion nicht einheitlich verlaufen sein kann; denn es entstehen einerseits unter Übertragung einer Alkylgruppe vom Oxonium-Sauerstoff auf ein Chlor-Atom des Hexachloroantimonat-Ions Äthylchlorid und Essigsäureäthylester, andererseits ein Diäthyläther-Derivat, in dem sich noch beide Alkylreste am Sauerstoff befinden. Da weiterhin sowohl das Äthylchlorid als auch das "Äthersalz" in jeweils nahezu 50 Prozent der maximal möglichen Mengen entstanden sind, kann weiterhin geschlossen werden, daß diese zwei Reaktionen ziemlich genau zu je der Hälfte an der Zersetzungsreaktion beteiligt sind.

Für die mit einer Lösung der Sauerstoff-Alkyl-Bindung einhergehende erste Spaltungsreaktion kommt vor allem die schon von H. MEERWEIN u. H. MAIER-HÜSER (Lit. 8) postulierte, wenn auch etwas anders formulierte Ätherspaltung in Betracht, die primär im Sinne der folgenden Gleichung zum Äthylchlorid und dem Antimonpentachlorid-Addukt des Essigesters führen sollte:



Während das Äthylchlorid, wie schon erwähnt, nahezu quantitativ aufgefunden wurde, ließ sich das Ester-Addukt nicht direkt isolieren. Seine Bildung folgt jedoch indirekt aus der Tatsache, daß der Essigsäureäthylester zunächst in nichtflüchtiger Form im Destillationsrückstand enthalten ist, und aus diesem erst durch Wasser in etwa 65-proz. Ausbeute freigesetzt wird unter gleichzeitiger Bildung von Antimon(V)-oxyd.

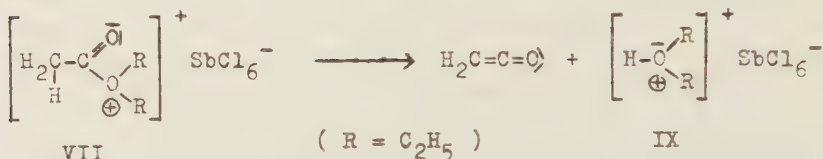
Mit dieser Beobachtung ist es also gelungen, die MEERWEIN'sche Ätherspaltung mit Acylhalogeniden in Gegenwart von Komplexbildnern im Sinne unserer Theorie in mehrere getrennt voneinander durchführbare Teilreaktionen zu zerlegen, nämlich

1. die Darstellung des O-Acetyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzes,
2. dessen Freisetzung in Äthylchlorid und Ester-Addukt und
3. die Freisetzung des Essigsäureäthylesters aus seinem Antimonpentachlorid-Addukt.

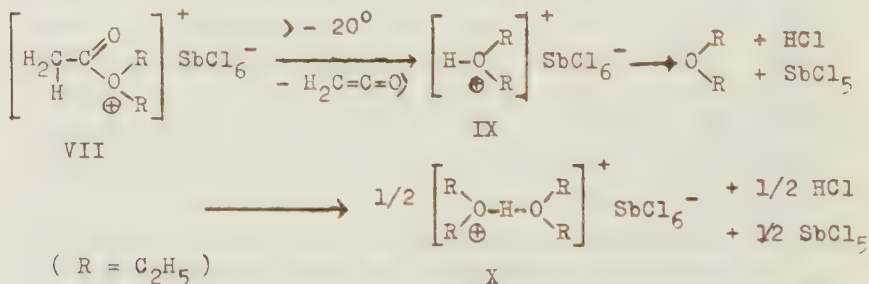
Da die Zersetzung nur wenige Grade über der Bildungstemperatur unseres Acyl-oxoniumsalzes einsetzt, erscheint es durchaus verständlich, daß die Übertragung anderer Acylgruppen auf den Äther-Sauerstoff nicht gelingt; denn hier liegt vermutlich die Bildungstemperatur der Acyl-oxoniumsalze bereits oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur. Insbesondere bei dem Versuch zur Darstellung des Benzoyl-diäthyl-oxoniumsalzes scheint dies der Fall zu sein, da hier bei vorsichtigem Arbeiten in guter Ausbeute das Antimonpentachlorid-Addukt des Benzoesäureäthylesters isoliert werden kann (vgl. Vers. 3a).

Die Bildung des "Äthersalzes" (X) bei der zweiten Spaltungsreaktion und damit die des Diäthylloxonium-Ions besagt, daß hier der Acylrest unseres Acetyl-diäthyl-oxonium-Ions (VII) in irgendeiner Form gegen Wasserstoff ausgetauscht sein muß. Da unter strengem Feuchtigkeitsschluß gearbeitet wurde, und auch andere Verbindungen mit aktivem Wasserstoff nicht in stöchiometrischen Mengen anwesend waren, bleibt nur die Annahme übrig, daß der Wasserstoff dem Acylrest entstammt, das heißt,

daß dieser sich als Keten im Sinne folgender Gleichung abspaltet:



Eine derartige Ketenbildung bei analogen Reaktionen aliphatischer Säurechloride ist schon mehrfach beobachtet worden (Lit. 10). Insbesondere liegen bei der von E.WEDEKIND untersuchten Umsetzung von Acetylchlorid mit Triäthylamin die Verhältnisse sehr ähnlich, denn auch hier wird unter Keten-Abspaltung ein Wasserstoff-Atom auf das Onium-Atom übertragen. Der oben angenommene Reaktionsverlauf scheint also durchaus möglich zu sein; doch dürften sich der Zersetzung noch einige Folgereaktionen anschließen, da wir weder das Keten noch das Diäthylxonium-hexachloroantimonat (IX) (Lit. 9) selbst isoliert haben, sondern nur dessen stabileres Diäthylätherat, das bereits auf S. 8 erwähnte "Äthersalz" (X). Dieses kann sich aber nur bilden, wenn freier Diäthyläther zugegen ist. Wir müssen daher die oben angegebene Reaktionsgleichung wie folgt abändern:



Weiterhin ist anzunehmen, daß das nun freie halbe Mol Antimon(V)-chlorid zumindest einen Teil des Ketens bindet oder seine Polymerisation katalysiert, sodaß das Fehlen von Keten im Destillat durchaus verständlich erscheint. Die auf Grund dieses Reaktionsmechanismus erwarteten Spaltprodukte konnten in folgenden Ausbeuten erhalten werden: 1. das

"Äthersalz" praktisch quantitativ, 2. der Chlorwasserstoff zu etwa 2 Prozent und 3. anstelle des Ketens bei der Aufarbeitung des Rückstandes mit Wasser einerseits ca. 30 Prozent Essigsäure, andererseits ca. 20 % harzige Polymerisationsprodukte.

Diese Spaltung der Sauerstoff-Acyl-Bindung scheint auch bei dem Versuch der Bildung des P h e n a c e t y l - oxoniumsalzes teilweise eingetreten zu sein, denn hier wurde als einziges kristallisiertes Reaktionsprodukt ebenfalls das "Äthersalz" isoliert (vgl. Vers. 5).

4. Argumente für die angenommene Struktur eines O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzes

Die bisher stillschweigend angenommene Struktur VII eines O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzes dürfte auf Grund der folgenden fünf Argumente weitgehend gesichert sein:

1. Die elektrische Leitfähigkeit des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats in fl. Schwefeldioxyd gehorcht dem KOHLRAUSCH-Gesetz und entspricht auch hinsichtlich ihres Absolutwertes dem anderer Oxoniumsalze. Es liegt also zweifellos eine s a l z a r t i g e Verbindung vor (vgl. Abb. 1).
2. Die Substanz riecht weder nach Diäthyläther noch nach Acetylchlorid. Beide Komponenten müssen also an den Komplexbildner sehr fest gebunden sein. In Anbetracht der Tatsache, daß immer ein Mol Antimonpentachlorid genau zwei organische Moleküle fixiert, dürfte kaum das Vorliegen einer einfachen Additionsverbindung in Frage kommen.
3. Das Salz enthält noch die unveränderte Diäthyläther-Gruppierung, denn bei der Hydrolyse kann der in das Oxoniumsalz eingebaute D i ä t h y l ä t h e r quantitativ zurückgewonnen werden (vgl. Vers. 11).

4. Mit diesem Acyl-oxoniumsalz lassen sich verschiedene A c y l i e r u n g s - Reaktionen durchführen (Versuche 12 - 19); das Salz enthält also noch eine unveränderte, leicht übertragbare Acetylgruppe.
5. Auf Grund der beschriebenen ersten Spaltungsreaktion (S.8) ist die Verbindung auch zu A l k y l i e r u n g s - Reaktionen (Übertragung eines Alkylrestes auf ein Chlor-Atom) befähigt. Durch das Antimonpentachlorid wird also sowohl die Sauerstoff-Acyl-Bindung als auch die Sauerstoff-Alkyl-Bindung aktiviert, was nur verständlich ist, wenn sich beide Gruppen am gleichen Oxonium-Sauerstoff befinden.

5. Acylierungsreaktionen der O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalze

a. Theoretische Überlegungen

Die Neigung zur Ablösung des Acylrestes vom Oxonium-Sauerstoff dürfte gegenüber der normaler Sauerstoff-Acylverbindungen durch zwei Effekte wesentlich erhöht werden:

1. durch den elektrostatischen F e l d e f f e k t des positiv geladenen Sauerstoffatoms, der auch bei anderen Oxoniumsalzen, z.B. in der starken Acidität der OH_3^+ -Ionen und der von H.MEERWEIN u.Mitarbb.(Lit. 11) beschriebenen ungewöhnlich starken Alkylierungswirkung der Trialkyl-oxonium-Ionen, beobachtet wird;
2. durch die Tendenz, die geringe Mesomerieenergie der O-Acyl-O,O-dialkyl-oxonium-Ionen bei der Bildung neuer Verbindungen zu vergrößern.

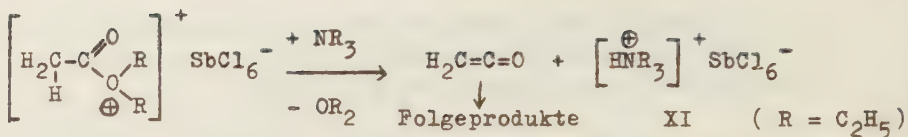
Zur Nachprüfung dieser theoretischen Überlegungen schenken wir den Untersuchungen der Acylierungseigenschaften daher unser besonderes Interesse.

b. Versuche zur Acylierung von Stickstoff-Basen

Zunächst sollten einige einfache Acylierungsreaktionen die angenommene Struktur eines Acyl-oxoniumsalzes sicherstellen. Hierzu schien vor allem die Umsetzung mit Anilin zum leicht nachweisbaren Acetanilid geeignet. Die Versuche verliefen jedoch enttäuschend, da zwar eindeutig eine Reaktion eintrat (unter Auflösung und Orangefärbung des Ansatzes), jedoch außer Diäthyläther keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden konnten.

Es wurde daher in einem zweiten Versuch das am Stickstoff wasserstofffreie **D i m e t h y l a n i l i n** bei tiefer Temperatur mit dem Acetyl-oxoniumsalz umgesetzt. Hier wirkte jedoch das Hexachloroantimonat-Ion oxydierend, und es trat statt der Acylierung ebenfalls eine unerwünschte Ausweichreaktion ein. Das tertiäre Amin wurde zu dem von E.ZANGE (Lit. 3) bereits aus den Einzelkomponenten (Acetylchlorid und Antimon(V)-chlorid) dargestellten Diphenochinon-(4,4')-bis-dimethylmonium-tetrachloroantimonit unter Abspaltung von Chlorwasserstoff oxydiert.

Schließlich erfolgte auch bei der Einwirkung unseres Acetyl-oxoniumsalzes auf das noch stärker basische **T r i ä t h y l a m i n** keine Acylierung, sondern es entstand in guter Ausbeute das Triäthylammonium-hexachloroantimonat (XI) (Lit. 12). Auch hier tritt wieder das Problem der Herkunft des am Ammonium-Stickstoffs befindlichen Wasserstoffs auf. Vermutlich findet eine ähnliche Abspaltung von Keten statt, wie bei der auf S. 10 zitierten Einwirkung von Acetylchlorid auf Triäthylamin, und wie sie auch für die zweite Spaltungsreaktion des Acetyl-oxoniumsalzes selbst angenommen wurde.



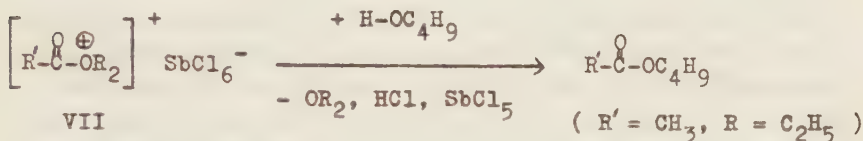
Dieser Reaktionsverlauf steht in einem gewissen Gegensatz zu der von F.KLAGES u. E.ZANGE (Lit. 3) beschriebenen Umsetzung des Acetyl-hexachloroantimonats mit Triäthylamin, bei der Triäthylammonium-tetrachloroantimonit entsteht, das fünfwertige Antimon also wieder reduziert worden ist. Durch den Einbau des Diäthyläthers in das Carboxoniumsalz zum O-Acyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat scheint somit der Acetylrest gegen die oxydierende Wirkung des fünfwertigen Antimons stabilisiert worden zu sein.

c. Einfache Acylierungsreaktionen

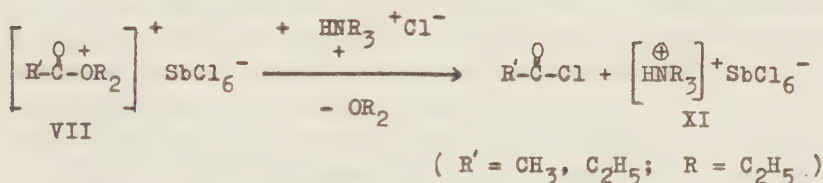
Eine eindeutige acylierende Wirkung des O-Acyl-O,O-diäthyl-oxoniumsalzes beobachtet man dagegen schon bei der Hydrolyse. Diese tritt bei der Zugabe von flüssigem Wasser zum Oxoniumsalz sofort unter geringer Erwärmung und Gasentwicklung ein. Der bei der Abspaltung des Acetylrestes entstehende Diäthyläther kann quantitativ isoliert werden, während die vollständige Rückgewinnung der an sich eindeutig nachweisbaren Essigsäure wegen der gleichzeitigen Bildung von Chlorwasserstoffsäure (durch die Hydrolyse des Hexachloroantimonat-Anions) gewisse Schwierigkeiten bereitet.

Um diese Komplikation durch die Zersetzung des Hexachloroantimonat-Ions zu vermeiden, wurde zur quantitativen Untersuchung einer derartigen Acylierungsreaktion die Alkoholyse herangezogen. Als spaltenden Alkohol wählten wir das n-Butanol, um mit Sicherheit auszuschließen, daß die COOR-Gruppe des entstandenen Esters durch alkylierende Abspaltung eines Äthylrestes aus dem ursprünglichen Oxonium-Ion (VII) hervorgegangen ist. Diese Umsetzung erfolgte außerordentlich leicht und konnte bereits bei -50° durchgeführt werden. Das nach der Reaktionsgleichung ent-

standene n-Butylacetat ließ sich in einer Ausbeute von ca. 70 % d.Th. isolieren :



Mit diesen beiden Reaktionen war die acylierende Wirkung des Acetyl-oxoniumsalzes nachgewiesen. Es kam nun darauf an, weitere Versuche über ihr Acylierungspotential anzustellen. Zu diesem Zweck versetzten wir sowohl das Acetyl- als auch das Propionyl-oxoniumsalz (VII) zunächst einmal mit Triäthylammonium-chlorid, um festzustellen, ob diese ähnlich wie die N.N.N-Trialkyl-carbonamidiums Salze von F.KLAGES u. E.ZANGE (Lit. 3) zur Acylierung der Chlor-Ionen unter Bildung von Acetyl- bzw. Propionyl-chlorid befähigt sind:



Die Versuche verliefen eindeutig positiv, und es gelang die entstandenen und an ihrem Geruch leicht erkenntlichen Säurechloride in Form von Acetanilid bzw. Propionanilid (über 50 % d.Th.) und das gleichzeitig gebildete Triäthylammonium-hexachloroantimonat (XI)(Lit.12) sogar fast quantitativ zu erfassen.- Selbst beim Vereiben der Salze ohne jedes Lösungsmittel tritt bereits starker Säurechlorid-geruch auf.

d. Acylierungsreaktionen aromatischer Verbindungen

In den O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzen liegen somit neben den N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums Salzen eine zweite Gruppe von Substanzen vor, deren Acylierungspotential zur Acylierung des schwach basischen Chlor-Ions ausreicht; sie

nicht vollständig, sondern nur zu etwa 50 % im Sinne der gewünschten Acylierungsreaktion verlaufen sein, während die restlichen Acylgruppen unter Intakthaltung des Anisols sich anderweitig umgesetzt haben müssen. Die Ausbeuten an den 4-Acyl-anisolen (p-Methoxy-acetophenon bzw. -propiofenon) entsprechen etwa der bei eigenen Versuchen und auf Grund von Literaturangaben (Lit. 14) unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen zu erwartenden, sind also bei der tiefen Temperatur als relativ gut zu bezeichnen.

Der außerordentlich glatte Reaktionsverlauf ermutigte uns, die Temperatur noch weiter zu senken. Hierbei beobachteten wir bei -40° , -50° und selbst bei -75° (im letzttn Fall allerdings erst innerhalb 48 Stunden) noch einen beträchtlichen Umsatz. Gleichzeitig wurde durch den günstigen Verlauf bei diesen weit unter der Zersetzungstemperatur der Acyl-oxoniumsalze liegenden Reaktionstemperaturen bewiesen, daß diese selbst und nicht etwa ihre in Umkehr der Darstellungsreaktion möglicherweise entstandenen Bildungskomponenten (Acylchlorid und Antimon(V)-chlorid) die Acylierung durchführen.

Im Anschluß an diese geglückte Acylierung des Anisols unternahmen wir Versuche zu einer analogen Substitution des Benzols mit Hilfe der Acyl-oxoniumsalze. Hier verlief die Reaktion bereits wesentlich langsamer, sodaß bei -60° , -40° und -30° nur Spuren der Acylierungsprodukte nachgewiesen werden konnten. Erst bei -20° entstanden größere Mengen an Acetophenon bzw. Propiofenon, die jedoch auch bei längerer Versuchsdauer (bis zu 4 Wochen) niemals 20 % d.Th. überschritten. Trotzdem entstand auch hier stets das "Äthersalz" in nahezu quantitativer Ausbeute, das heißt der Acylrest wurde vollständig vom Sauerstoff abgespalten, und die schlechte Ausbeute ist nur auf unerwünschte Nebenreaktionen zurückzuführen.

Schließlich wurde im Chlorbenzol eine Verbindung in die Untersuchungen mit einbezogen, die noch schwerer substituierbar ist als das Benzol selbst. Hier ging jedoch unter den günstigsten Bedingungen die Ausbeute

an p-Chlor-acetophenon so weit zurück, daß es gerade noch nachweisbar war. Immerhin ist aber eine Acylierung des Benzolkerns auch in diesem Fall noch eindeutig erfolgt.

e. Schlußbetrachtung

Auf Grund der erfolgreichen Acylierungsversuche mit den O-Acyl-O,O-dialkyl-oxoniumsalzen lassen sich diese hinsichtlich ihres Acylierungspotentials folgendermaßen in die Reihe der bekannten A c y l i e r u n g s m i t t e l ein-stufen:

1. An erster Stelle stehen die C a r b o x o n i u m -salze $[R-C\equiv O]^+SbCl_6^-$. Sie enthalten die freien Acyl-Kationen und wirken deshalb stärker acylierend als sämtliche anderen Acylierungsmittel mit in Bindung befindlichem Acylrest; denn bei deren Reaktionen muß immer erst die Acylgruppe unter Energieaufwand von ihrem bisherigen Bindungspartner abgelöst werden.
2. Als nächstes folgen nunmehr die O - A c y l - O , O - d i a l k y l - o x o n i u m s a l z e $[R-CO-OR_2]^+SbCl_6^-$; denn diese sind die einzigen bisher bekannten Acylierungsmittel mit gebundener Acylgruppe, die wie die freien Carboxoniumsalze noch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen durchführen können.
3. An die dritte Stufe rücken jetzt die N,N,N- T r i a l k y l - c a r b o n a m i d i u m s a l z e $[R-CO-NR_3]^+SbCl_6^-$, die nicht mehr zu FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen befähigt sind, wohl aber noch mit Chlor-Ionen Säurechloride bilden.
4. Erst an der vierten Stelle folgen die C a r b o n s ä u r e - c h l o r i d e und nach ihnen in der bekannten Reihenfolge die übrigen Acylierungsmittel.

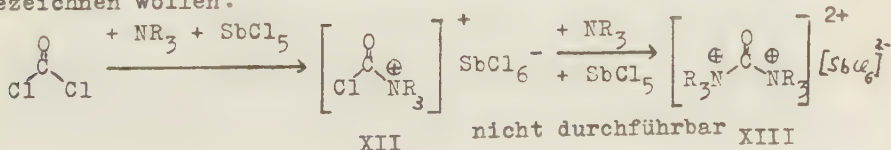
II. Über Amidium- und Imidium-salze

in der Reihe der Kohlensäure

1. Zur Konstitution der "Additionsverbindungen" aus Phosgen und tertiären aliphatischen Aminen

In den letzten Jahren beschrieb H.A. STAAB (Lit. 15) die außerordentlich starke Acylierungstendenz des N,N - Carbonyl-di-imidazols und analoger N-Acyl-Heterocyclen. Diese Arbeiten legten die Frage nahe, ob die von F. KLAGES u. E. ZANGE (Lit. 3) beobachtete Acylierungswirkung der N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums-salze (N-Acyl-N,N,N-trialkyl-ammoniums-salze) vielleicht dadurch noch gesteigert werden könnte, daß man zu entsprechenden Kohlensäurederivaten übergeht. Speziell sollte nachgeprüft werden, ob das bei Peralkylierung beider Aminogruppen des Harnstoffs zu erwartende doppelt geladene Carbonyl-diamidium-salz (XIII) existenzfähig ist und im Rahmen einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion eine Carboxylgruppe auf den Benzolkern zu übertragen vermag.

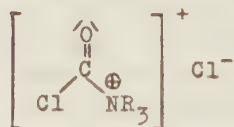
Als Darstellungsmethode für derartige Carbonyl-di-amidiums-salze (XIII) war in Analogie zur Gewinnung der einfachen N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums-salze die Umsetzung von Phosgen (als Säurechlorid) mit Trialkylaminen und Antimon(V)-chlorid (als Komplexbildner) bei tiefen Temperaturen vorgesehen. Die Reaktion führte jedoch im Falle der Verwendung von Triäthylamin nicht zur gewünschten Endstufe XIII, sondern blieb bereits auf der Stufe eines N,N,N-Trialkyl-ammoniums-salzes des Carbamidsäurechlorids (XII) stehen, das wir vorläufig als N-Chlorformyl-N,N,N-Triäthylammonium-salz bezeichnen wollen:



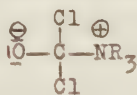
Diese gut kristallisierende Substanz läßt noch keine besondere Reaktionsfähigkeit erkennen und zeichnet sich durch eine ziemliche Beständigkeit aus.

Da in der Verbindung XII neben den von F.KLAGES und E.ZANGE (Lit. 3) dargestellten N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums-salzen bereits ein zweites, einer ganz anderen Verbindungs-klasse angehörendes C a r b o n a m i d i u m s a l z vorlag, wurde die offensichtlich ziemlich schwierige Synthese des Carbonyl-diamidiums-salzes (XIII) vorläufig zurückgestellt. Wir nahmen daher zunächst eine nähere Untersuchung der strukturellen Verhältnisse dieser N-Chlorformyl-N,N,N-trialkyl-ammonium-salze (XII) und analog konstituierter Substanzen in Angriff.

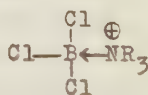
Insbesondere legte die Auffindung der Verbindung XII die Frage nahe, ob das von V.A.RUDENKO u. Mitarbb.(Lit.16) als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Phosgen mit tertiären Aminen zu Dialkyl-carbamidsäurechloriden postulierte, jedoch nicht näher untersuchte Phosgen-Amin-Addukt bereits ein derartiges N,N,N-Trialkyl-ammoniums-salz des Carbamid-säurechlorids der Struktur XIV darstellt. Im Gegensatz zu dieser Auffassung nahmen allerdings J.GOUBEAU u. G.WINKEL-MANN (Lit. 17), die speziell die Anlagerungsverbindung von Trimethylamin an Phosgen bearbeiteten, die isomere und mit dem betreffenden Bortrichlorid-Trimethylamin-Addukt (XVI) isostere Struktur XV an:



XIV



XV



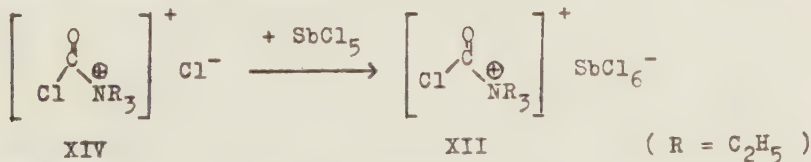
XVI

Falls jedoch die Struktur XIV des N-Chlorformyl-N,N,N-trialkyl-ammonium-chlorids zutrifft, läge neben den bekannten "Addukten" von Carbonsäurechloriden an Pyridin (Lit. 3) in diesen Phosgen-Amin-Verbindungen eine zweite Verbindungs-klasse vor, in denen ein N-Acyl-N,N,N-trialkyl-ammonium-Ion gegenüber dem Chlor-Ion beständig ist. Dies erscheint durch-

aus möglich zu sein, da in dem Acylrest eines Ions der Konstitution XIV noch immer die Carbonsäurechlorid-Mesomerie möglich ist. Die Bildung dieses Ions aus Phosgen erfolgt also nicht wie die der N,N,N-Trialkyl-carbonamidiums Salze unter wesentlicher Verminderung der Mesomerieenergie.

Wie schon früher in ähnlichen Fällen wurde die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturen (XIV und XV) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd gefällt. Im einzelnen beschränkten wir uns auf die Untersuchung der Phosgen - Triäthylamin - Verbindung, da diese, im Gegensatz zu dem von J.GOUBEAU u. G.WINKELMANN (Lit. 17) bearbeiteten Phosgen-Trimethylamin-Addukt sich ohne weiteres aus ätherischer Lösung darstellen läßt. Wie die in Abb. 1 (S. 25) wiedergegebene Leitfähigkeitskurve in Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration zeigt, gehorchen diese Äquivalentleitfähigkeitswerte nicht nur über ein breites Konzentrationsgebiet dem KOHLRAUSCH-Gesetz, sondern liegen auch in vergleichbarer Höhe mit den meisten anderen von F.KLAGES u. Mitarbb. (Lit. 3,9,18) gemessenen Oniums Salzen. Danach handelt es sich zweifellos um eine salzartige Verbindung, für die kaum eine andere als die oben formulierte Struktur XIV des N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-chlorids in Betracht kommt.

Mit dieser Konstitution steht weiterhin im Einklang, daß die Phosgen-Triäthylamin-Verbindung bei der Einwirkung von Antimon(V)-chlorid bei niedriger Temperatur in das bereits erwähnte N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-hexachloroantimonat XII übergeht.



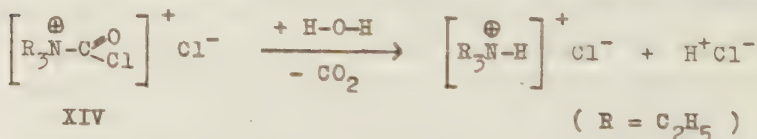
Für dieses konnten wir ebenfalls die Salznatur durch Leitfähigkeitsmessung nachweisen. Diese Reaktion kann jedoch nicht als exakter Strukturbeweis für die Formel XIV dienen,

da anzunehmen ist, daß auch eine Verbindung der Konstitution XV bei der Einwirkung von Antimon(V)-chlorid eines der beiden Chlor-Atome ionogen unter Bildung des Hexachloro-antimonat-Ions abspalten kann.

2. Die Zersetzungsreaktionen der Phosgen-Triäthylamin-Verbindung (= N-Chlorformyl-N,N,N-Triäthylammonium-chlorid)

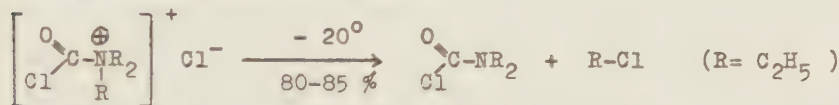
Da die Phosgen-Triäthylamin-Verbindung nach der neuen Darstellungsmethode leicht in größeren Mengen gewonnen werden kann, wurden seine verschiedenen Zersetzungsreaktionen eingehend untersucht und die erzielten Ergebnisse mit denen von J.GOUBEAU u. G.WINKELMANN (Lit. 17) an der entsprechenden Phosgen-Trimethylamin-Verbindung erhaltenen verglichen. Hierbei ergab sich:

1. Die Phosgen-Triäthylamin-Verbindung (XIV) ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysiert schon an der Luft (scheinbar ohne große Veränderung) ziemlich rasch zu Triäthylammonium-chlorid. Bei der Zugabe von flüss. Wasser verläuft die Hydrolyse äußerst stürmisch zu Kohlendioxyd, Triäthylammonium- und Chlor- Ionen, von denen die letzten beiden quantitativ nachgewiesen werden können:



2. Die thermische Zersetzung der Substanz beginnt langsam bei -20° und verläuft bei 0° innerhalb einiger Stunden. Bei Zimmertemperatur ist diese Zersetzungsreaktion bereits derart heftig, daß Selbsterwärmung eintritt. Bei strengem Feuchtigkeitsausschluß wurden pro Mol Phosgen-Triäthylamin-Verbindung folgende Spaltungsprodukte erhalten: a) ca. 80 Molprocente gasförmig entweichendes Äthylchlorid, b) etwa 85 Molprozent Diäthyl-carbamidsäurechlorid und c) ca. 10 bis 15 Molprocente Triäthylammo-

nium-chlorid. Danach ist zu 80-85 Prozent eine Alkylchlorid-
abspaltung eingetreten, wie sie V.A.RUDENKO u. Mitarbb.
(Lit. 16) und J.GOUBEAU u. G.WINKELMANN (Lit. 17) für die
Trimethylamin-Verbindung angeben:

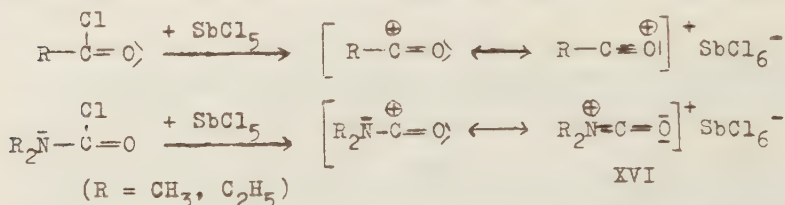


Daneben scheint aber zu etwa 15 Prozent noch eine zweite
Zersetzungsreaktion eingetreten zu sein, die mit der Bildung
von Chlorwasserstoff und Triäthylamin einhergeht, da ander-
erseits das Auftreten von Triäthylammonium-chlorid nicht
erklärt werden kann. Eine genaue Aufstellung der Reaktions-
gleichung ist mit Hilfe der gefundenen Daten noch nicht
möglich. - Bei dem strengen Feuchtigkeitsausschluß erscheint
es uns jedoch sehr zweifelhaft, ob der für die Chlorwasser-
stoff-Bildung notwendige Wasserstoff auf geringe Feuchtig-
keitsmengen zurückzuführen ist; denn hierzu wären bei unse-
ren Ansätzen von ca. 50 mmol Substanz mindestens 40-50 mg
Wasser erforderlich, die kaum bei kurzzeitigem Öffnen der
stets unter Stickstoff gehaltenen Apparatur aus der Atmos-
phäre in die Substanz hineindiffundiert sein können. -
Für eine andere Möglichkeit der Chlorwasserstoff-Bildung
(etwa durch Abspaltung von HCl und Äthylen statt der von
Äthylchlorid) konnten bisher keine experimentellen Anhalts-
punkte gefunden werden.

3. Über die Darstellung von N,N-Dialkyl-carbimidium-salzen

Schließlich wurde auch versucht, ob sich aus den N,N-
Dialkyl-carbamidsäurechloriden eine ionogene Abspaltung des
Chlors mit Hilfe von Komplexbildnern erreichen läßt. Im
Gegensatz zur Bildung der Carboxoniumsalze mit C=O-Dreifach-
bindung aus normalen Carbonsäurechloriden (Lit. 6) würde
hier das Kohlenstoff-Atom seine Koordinationslücke nicht

durch eines der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs, sondern durch das sehr viel basischere des Stickstoffs abgesättigt zu einem Vertreter der noch nicht bekannten Verbindungsklasse der N,N-Dialkyl-carbimidiums Salze (XVI):



Die Existenz der Ionen vom Typ XVI wurde bereits von H.K.HALL jr. (Lit.31) auf Grund der nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus verlaufenden Hydrolyse des Dimethylcarbamidsäurechlorids wahrscheinlich gemacht.

Bei der Durchführung der Versuche erhielten wir sowohl aus Dimethyl- als auch aus Diäthyl-carbamidsäurechlorid Verbindungen der erwarteten Zusammensetzung, deren Salznatur in beiden Fällen wiederum eindeutig durch Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit (Abb.1.S.25) nachgewiesen werden konnte. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich hierbei also um die gesuchten Carbimidiums Salze des Typs XVI.

Die N,N-Dialkyl-carbimidium-hexachloroantimonate sind unter Feuchtigkeitsausschluß im Eisschrank aufbewahrt wochenlang beständig und schmelzen im geschl.Rohr erst oberhalb 90° . Bei der Zugabe von Wasser zersetzen sie sich wie erwartet sehr stürmisch unter Kohlendioxydentwicklung.- Die nähere Untersuchung der Umsetzungen der zweifellos sehr reaktionsfähigen $\text{C}=\text{N}^+$ -Bindung soll einer späteren Bearbeitung vorbehalten bleiben.

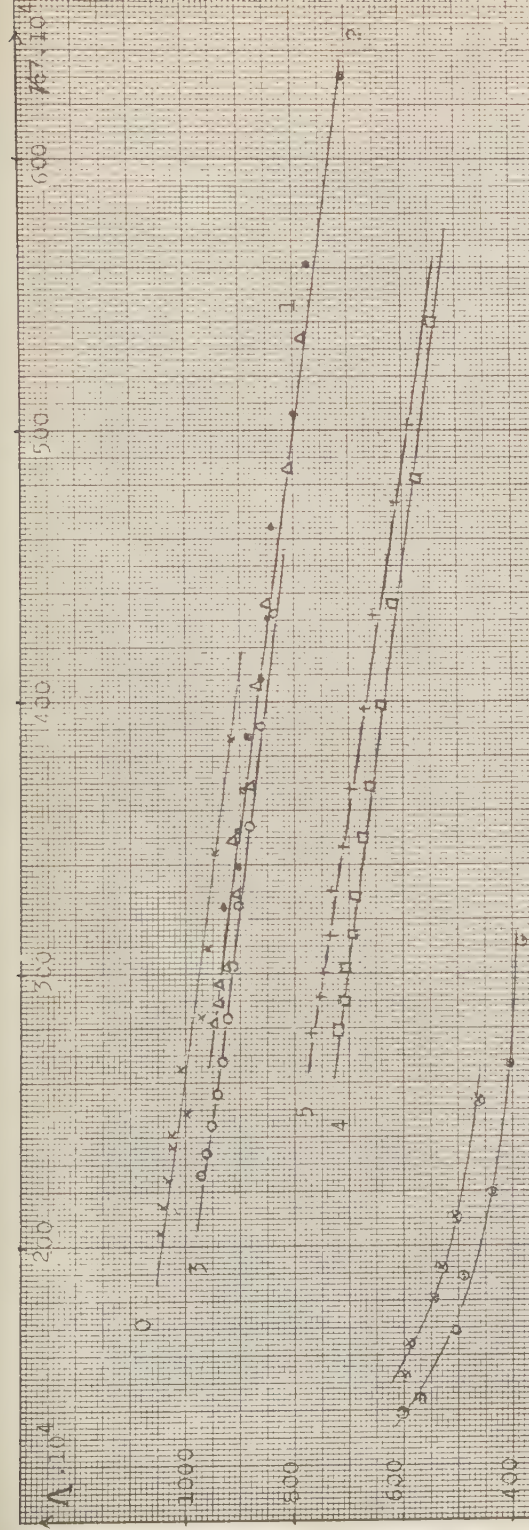


Abbildung 1 Äquivalentleitfähigkeiten Λ in Abhängigkeit von c

- x-x- Diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherat (Kurve 0)
- Δ-Δ- O-Acetyl-O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat (Kurve 1)
- +--+ N-Chlorformyl-N,N,N-triäthyl-ammonium-chlorid (Kurve 2)
- o-o- N-Chlorformyl-N,N,N-triäthyl-ammonium-hexachloroantimonat (Kurve 3)
- u-u- N,N-Dimethyl-carbonidium-hexachloroantimonat (Kurve 4)
- f-f- N,N-Diäthyl-carbonidium-hexachloroantimonat (Kurve 5)
- o-o- Antimonpentachlorid-Dimethyläther-Addukt (aus Vergleich, Lit. 9)
- Δ-Δ- Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die von F.KLAGES und seinen Mitarbeitern (Lit. 3,4,9) erprobten Methoden zur Herstellung, Isolierung und Handhabung der Oniumsalze lassen sich auch für die Darstellung und die Umsetzungen der nur bei tiefen Temperaturen beständigen acylierten Oniumsalze verwenden.

Auf Grund der großen Empfindlichkeit ist hier, wie auch bei den bisherigen Oniumsalzen, der Ausschluß von Feuchtigkeit und das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen unerläßlich. Daher sind sämtliche Reaktionsgefäße stets vor den Umsetzungen im Trockenschrank bei 120° zu trocknen und durch langsames Herunterkühlen unter gleichzeitigem Durchleiten von getrocknetem Stickstoff auf die erforderlichen Reaktionstemperaturen zu bringen. Bei allen Operationen dürfen nur reine, scharf entwässerte Reagenzien und Gase sowie vorgekühlte Lösungsmittel verwendet werden. Durch Ein- bzw. Überleiten eines lebhaften Stickstoffstromes während der ganzen Reaktionsdauer, einschließlich der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, erreicht man auch hier einen vollständigen Feuchtigkeitsausschluß. Als Kühlbad dient eine Kältemischung aus Trichloräthylen und festem Kohlensäureschnee, die auch eine Konstanthaltung der tiefen Temperaturen über Nacht gestattet.

Als indifferente Reaktionsmedien verwendet man zweckmäßig das niedrig siedende Methylenchlorid und in besonderen Fällen auch das noch leichter flüchtige Äthylchlorid, letzteres vor allem als Waschflüssigkeit.

Die Umsetzungen werden am besten in den bewährten Schliffampullen mit 50-300 ccm Inhalt durchgeführt, die sich sowohl an die Hochvakuumapparatur anschließen lassen als auch zur Aufbewahrung der empfindlichen Substanzen dienen. Die Rührung erfolgt zumeist mit dem Stickstoffeinleit-

rohr und den die Lösung durchperlenden Stickstoffstrom.

Das Absaugen der Mutterlaugen und das Nachwaschen der Niederschläge bei tiefen Temperaturen gestaltet sich mit den bisher verwendeten Tauchnutschen ziemlich schwierig und äußerst langwierig, da die meist feinpulvrig-kristalline Beschaffenheit der Substanzen sehr schnell zur Verstopfung der Glasfritten führt und man die Produkte auch schlecht abpressen kann. Es wurde daher nachfolgend beschriebenes Filtrationsgefäß entwickelt.

Die Apparatur besteht im Prinzip aus einem Glasfrittenrohr (100-300 ccm Inhalt), das mit einem abnehmbaren Kühlmantel aus Polyäthylen (zur Aufnahme von Trockeneis) umgeben ist. Auf diese Weise wird die Verwendung von DEWAR-Bechern zur Kühlung und der dadurch bedingte Zwang zum Absaugen nach oben mit Hilfe der Tauchnutschen vermieden. Oberhalb und unterhalb der Glasfritte (G 1 oder G 2) ist das Gefäß mit je einem Schliffhahn versehen, von denen der obere zum Durchleiten eines Stickstoffstromes, der untere zum Anlegen eines Vakuums beim Absaugvorgang dient. Außerdem befindet sich am oberen und unteren Ende des Glasrohres je ein Normalschliff, wodurch die Verwendung der gebräuchlichen Fallen, Verschlusskappen etc. ermöglicht wird. Diese im folgenden stets als "Stickstoff-Kälte-Fritte" bezeichnete Apparatur läßt sich bequem für s ä m t l i c h e bei tiefen Temperaturen durchzuführenden Operationen (insbesondere das Absaugen, Nachwaschen und anschließende Trocknen der empfindlichen Oniums Salze im Hochvakuum) verwenden.

Bezüglich der Analyseneinwaagen der nur bei tiefen Temperaturen beständigen Substanzen sei auf die oben zitierten Methoden von F.KLAGES u. Mitarbb. hingewiesen.- Die Chlor-Bestimmung erfolgte nach Aufschluß der Verbindungen mit Natriumperoxyd in der WURTZSCHMITT-Bombe (Lit.19) durch Titration nach VOLHARD.- Zur Antimon-Bestimmung diente das Verfahren von E.SCHULEK u.R.WOLSTADT (Lit.20).

II. Beschreibung der Einzelversuche

1. Versuch zur Darstellung von

O-Acetyl-O,O-bis-diäthyl-oxonium-hexachlorostannat

a) Zur Darstellung des Zinntetrachlorid- bis-Diäthyläther-Adduktes

In Anlehnung an die Angaben von P.PFEIFFER u.O.HALPERIN (Lit. 21) und N.S.ZONEW (Lit. 22) stellten wir das Addukt wie folgt dar: Zu einer Lösung von 26.05 g (= 11.67 ccm) wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid (= 100 mMol) in 25 ccm trock. Methylenchlorid werden bei einer Außentemperatur von -20° in Stickstoffatmosphäre und unter dauerndem Rühren 14.82 g (= 20.61 ccm) abs. Diäthyläther (= 200 mMol) innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Die Additionsverbindung beginnt sich sofort abzuscheiden.

b) Umsetzung mit Acetylchlorid

Die nach obiger Vorschrift erhaltene weiße Suspension des Adduktes wurde zur Vervollständigung der Fällung auf -75° heruntergekühlt. Anschließend erfolgte (weiterhin unter Stickstoff und fortwährendem Rühren) die Zugabe von 7.85 g (= 7.11 ccm) Acetylchlorid (= 100 mMol) mit 10 ccm Methylenchlorid in langsamer Tropfenfolge. Auch beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf 0° , wobei sich diese schwach gelblich färbte und der kristallisierte Bodenkörper in Lösung ging, trat keinerlei sichtbare Reaktion ein. Der Acetylchloridgeruch war nach wie vor festzustellen.

Beim erneuten Abkühlen auf -75° kristallisierte das unveränderte Zinntetrachlorid-bis-Diäthyläther-Addukt wieder aus. Seine Identifizierung erfolgte nach zweimaligem Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen im Hochvakuum (3 Stdn. bei -40°) auf Grund des Schmelz- und Mischschmp. mit einem Vergleichspräparat (beide im geschl.Rohr bei $85-87^{\circ}$ u.Zers.)

sowie einer Chlor-Analyse (Cl: Ber. 34.69 Gef. 34.65). Die Ausbeute betrug 16.3 g (= 79.8 % d.Th.) und war genau so hoch wie bei einem Blindversuch ohne Acetylchlorid.

2. Versuch zur Darstellung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-tetrachloroaluminat

22.10 g des nach W.NESPITAL (Lit. 23) und W.MENZEL (Lit. 24) in 85-proz. Ausbeute in trockenem Methylenchlorid dargestellten Aluminiumchlorid-Diäthyläther-Adduktes (= 106.5 mMol) wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 25 ccm tiefgeköhltem Methylenchlorid übergossen. In die entstandene weiße Suspension tropften wir bei -75° Außenkühlung unter ständigem Umrühren mit dem Stickstoffeinleitrohr eine Lösung von 8.36 g (= 7.57 ccm) Acetylchlorid (= 106.5 mMol) in 5 ccm Methylenchlorid im Verlaufe von 10 Minuten ein.

Wie bei Versuch 1 b trat auch hier weder bei der tiefen Temperatur noch beim Erwärmen auf 0° (unter welchen Bedingungen die Additionsverbindung vollends in Lösung ging) eine Reaktion der Komponenten ein. Die Regeneration des unveränderten Adduktes konnte hier allerdings erst nach dem Einengen der Lösung in der Hochvakuumapparatur (zwischen -70° und -40° , gegen eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage) erfolgen. Hierbei hinterblieb ein zart violettstichiger Kristallbrei, der nach dem Absaugen in der Stickstoff-Kälte-Fritte, zweimaligem Waschen mit vorgeköhltem Äthylchlorid 4 Stdn. bei -60° im Hochvakuum getrocknet wurde.

Die Identifizierung als Aluminiumchlorid-Diäthyläther-Addukt geschah auf Grund des Schmelzpunktes (in verschl. Kapillare $34-36^{\circ}$, Literaturwert $35-37^{\circ}$) sowie der Aluminium- und Chlor-Bestimmung (Al: Ber. 13.00 Gef. 12.52; (Lit. 25) Cl: Ber. 51.27 Gef. 50.82). Ausbeute: 18.0 g (= 81.5 % d.Th.).

3. Versuch zur Darstellung von
O-Benzoyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

a) Umsetzung von Antimonpentachlorid-Diäthyläther-
Addukt mit Benzoylchlorid

Eine Lösung von 7.41 g (= 10.31 ccm) abs. Diäthyläther (= 100 mMol) in 10 ccm scharf getrocknetem Methylenchlorid wurde bei -75° einer Lösung von 29.90 g (= 12.84 ccm) wasserfreiem Antimon(V)-chlorid (= 100 mMol) in 25 ccm Methylenchlorid langsam zugetropft, woraufhin sofort das Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt ausfiel.

In diese weiße Aufschlämmung tropften wir unter fortwährendem Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff eine Mischung aus 14.05 g (= 11.54 ccm) Benzoylchlorid (= 100 mMol) und 20 ccm Methylenchlorid im Laufe einer Viertelstunde ein. Beim langsamen Erwärmen färbte sich die Reaktionsmischung zusehends gelber unter gleichzeitiger Auflösung des kristallisierten Bodenkörpers. Bei -20° Innentemperatur zeigte die Lösung eine zitronengelbe, bei -5° eine kräftig gelbe Farbe und der Benzoylchloridgeruch war vollständig verschwunden.

Beim darauffolgenden Abkühlen auf -75° kristallisierten gelbliche Nadeln aus, die sich über Nacht gut absetzten. Nach zweimaligem Waschen mit je 15 ccm Äthylchlorid sowie 5-stdg. Trocknen im Hochvakuum bei -40° und anschließender Umkristallisation aus Methylenchlorid (zwischen Raumtemperatur und -70°) erwies sich das Reaktionsprodukt als Antimonpentachlorid-Benzoesäureäthylester-Addukt. (Cl: Ber. 39.46 Gef. 39.40; Sb: Ber. 27.10 Gef. 26.96). Die Ausbeute betrug 35.2 g (= 78.4 % d.Th.). Das Addukt zeigte den gleichen Schmelzintervall wie das nach Vorschrift 3 b erhaltene synthetische Vergleichspräparat (Schmp. und Mischschmp. in geschl. Rohr, nach Erweichen ab etwa 85° beide $95-97^{\circ}$ u.Zers.). Außerdem ließ sich die Verbindung in der erwarteten Weise mit Chlorwasserstoff in das entsprechende Acidiumsalz (Versuch 4 a) überführen.

b) Zur Darstellung des Antimonpentachlorid-
Benzoessäureäthylester-Adduktes

In Verbesserung der Angaben von A.ROSENHEIM u. W.STELL-
MANN (Lit. 26) läßt sich das Antimonpentachlorid-Addukt des
Äthylbenzoats wie folgt bequem darstellen:

Zu 7.51 g (= 7.15 ccm) trockenem Benzoessäureäthylester
(= 50 mMol) und 15 ccm Methylenchlorid tropft man unter
ständigem Einleiten eines Stickstoffstromes und gleichzei-
tigem Rühren bei -40° aus einer Fortuna-Pippette 17.50 g
(= 7.51 ccm) wasserfreies Antimon(V)-chlorid (= 58.5 mMol)
langsam zu. Die Abscheidung der hellgelben Additionsverbin-
dung vollzieht sich bereits kurz nach Beginn des Eintropfens.
Das Reaktionsgefäß wird nun auf -75° abgekühlt, wobei ein
dicker, gelber Kristallbrei entsteht, der nach gründlicher
Durchmischung etwa 1 Stunde unter Stickstoff verschlossen
im Kältebad stehen bleibt.

Die überstehende dunkelgelbe Mutterlauge wird bei der
gleichen Temperatur in der Stickstoff-Kälte-Fritte vom
Kristallisat gut abgesaugt, zweimal mit je 15 ccm vorge-
kühltem Äthylchlorid nachgewaschen und schließlich 4 Stdn.
im Hochvakuum bei 0° getrocknet. Die zartgelben, nur wenig
hygroskopischen Kristalle schmelzen nach Sintern ab 85°
bei $97-99^{\circ}$ (in geschl. Kapillare). Die Ausbeute an dem
Antimonpentachlorid-Benzoessäureäthylester-Addukt beträgt
21.1 g (= 93.9 % d.Th.).

4. Äthylbenzoat-acidium-hexachloroantimonat

a) Darstellung aus dem Antimonpentachlorid-
Benzoessäureäthylester-Addukt

18.21 g des in Versuch 3 a erhaltenen Adduktes werden
in 60 ccm tiefgekühltem Äthylchlorid unter Stickstoff auf-
geschlämmt. In diese gelbe Suspension leitet man bei einer
Reaktionstemperatur von -25° eine halbe Stunde lang Chlor-

+) (= Antimonpentachlorid-Äthylbenzoat-Addukt)

wasserstoff ein. Innerhalb kurzer Zeit scheidet sich unter Aufhellung und Vermehrung des Niederschlagsvolumens ein fast farbloser, feinkristalliner Bodenkörper ab. In das breiige Reaktionsgemisch wird unter gutem Umrühren noch eine weitere halbe Stunde Chlorwasserstoff (bis zur vollkommenen Sättigung) eingeblasen und dann die Substanzampulle auf -75° heruntergekühlt. Nach gründlicher Durchmischung des Kristallisats bleibt das Gefäß etwa 2 Stdn. bei dieser Temperatur stehen, wobei sich der Niederschlag gut absetzt.

Die überstehende gelbe Lösung saugt man in der Stickstoff-Kälte-Fritte vom Kristallinat ab, wäscht dieses zweimal mit tiefgeköhltem Äthylchlorid (je 25 ccm) und trocknet dann anschließend 4 Stdn. bei -40° im Hochvakuum. Ausbeute: 17.5 g Äthylbenzoat-acidum-hexachloroantimonat (= 88.9 % d.Th.). Der Schmp. der praktisch farblosen Kristalle liegt bei $90-92^{\circ}$ (im verschl.Rohr) nach Erweichen ab 80° .

117.8 mg Subst.: 4.8 ccm 0.1n KBrO_3 = 29.29 mg Sb

131.0 mg Subst.: 16.0 ccm 0.1n AgNO_3 = 56.73 mg Cl

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Sb}$

Ber. Sb 25.07 Cl 43.80

(485.68)

Gef. Sb 24.81 Cl 43.31

Das sehr feinkristalline Acidiumsalz ist nur sehr wenig hygroskopisch und raucht an der Luft kaum. Bei der Hydrolyse tritt der charakteristische Benzoesäureäthylestergeruch auf.

b) Darstellung aus den Einzelkomponenten

In Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung des Methylbenzoat-acidium-hexachloroantimonats nach F.KLAGES und E.ZANGE (Lit. 3) wird zu einer auf -20° gekühlten Lösung von 7.51 g (= 7.15 ccm) trockenem Benzoesäureäthylester (= 50 mmol) in 50 ccm Äthylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß unter gleichzeitigem Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff eine gekühlte Lösung von 17.50 g (= 7.51 ccm) wasserfreiem Antimon(V)-chlorid in 10 ccm Äthylchlorid hinzugeotropft.

Die Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes sowie die Isolierung und Identifizierung als Äthylbenzoat-acidum-hexachloroantimonat erfolgt wie bei Versuch 4 a angegeben. Ausbeute: 20.5 g (= 84.4 % d.Th.).

5. Versuch zur Darstellung von
O-Phenacetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

Unter ständigem Rühren mit einem getrockneten Stickstoffstrom wurden bei -75° Außenkühlung zu einer Lösung von 14.95 g (= 6.41 ccm) wasserfreiem Antimon(V)-chlorid (= 50 mMol) in 20 ccm trockenem Methylenchlorid langsam ein Gemisch aus 3.7 g (= 5.14 ccm) abs. Diäthyläther (= 50 mMol) und 5 ccm Methylenchlorid hinzugetropft.

In die entstandene weiße Suspension des Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes rührten wir bei gleicher Temperatur innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 7.73 g (= 6.60 ccm) Phenyllessigsäurechlorid (= 50 mMol) in 5 ccm Methylenchlorid ein. Hierbei färbte sich die ursprünglich weiße Kristallmasse gelb und die Reaktionsmischung über gelb-orange nach dunkelgelb. Bei gleichzeitigem Rühren und weiterem Stickstoff-Einblasen wurde nun der ganze Ansatz auf 0° erwärmt, wobei sich der gelbe Festkörper vollständig auflöste unter gleichzeitiger Chlorwasserstoffentwicklung.

Aus der nun braunen, klaren Lösung kristallisierte beim erneuten Einstellen in das Kältebad (-75°) eine hellgelbe Verbindung aus, die nach zweistdg. Stehen unter Verschuß in der Stickstoff-Kälte-Fritte abgesaugt, zweimal mit vorgekühltem Äthylchlorid gewaschen und schließlich 4 Stdn. im Hochvakuum bei -40° getrocknet wurde.

Diese bei Raumtemperatur ziemlich beständigen, an der Luft nur langsam zerfließenden Kristalle waren trotz der geringfügigen Verfärbung bereits analysenrein. Das Reaktionsprodukt erwies sich auf Grund seiner Zusammensetzung (Sb: Ber. 25.7 Gef. 25.06; Cl: Ber. 43.98 Gef. 43.80),

des Schmelz- und Mischschmelzpunktes mit einem Vergleichspräparat, sowie der nahezu quantitativen Überführung in Diäthyläther und Antimon(V)-oxyd ⁺) als das Diäthyläther-Addukt des Diäthylloxonium-hexachloroantimonats (Lit. 9). ⁺⁺⁾ Die Ausbeute dieses direkt anfallenden "Äthersalzes" (vgl. S. 8) betrug 5.1 g (= 42.2 %, bezogen auf eingesetzten Diäthyläther).

Die gemessenen Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte lagen übereinstimmend bei 138-140° (im geschl.Rohr, nach Sintern ab etwa 125°) und damit um etwa 10° niedriger als die von F.KLAGES u. H.MEURESCH (Lit. 9) angegebenen Werte. Diese Differenz ist vermutlich dadurch bedingt, daß die früheren Bestimmungen mit Hilfe einer größeren Substanzmenge durchgeführt wurden.

Zu dem gleichen "Äthersalz" gelangten wir auch bei der gemeinsamen Zugabe von Diäthyläther und Phenacetylchlorid zur Antimon(V)-chlorid-Methylenchlorid-Lösung (unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen). Hierbei entstand sofort ein gelblicher Niederschlag, der sich beim Aufwärmen auf 0° ebenfalls klar auflöste und beim erneuten Abkühlen auf -75° wieder in hellgelben Kristallnadeln ausfiel.

Aus dem dunkelroten, methylenchloridhaltigen Filtrat ließen sich das noch in Lösung befindliche überschüssige Antimon(V)-chlorid und der gelöste Chlorwasserstoff durch weitere Zugabe von Diäthyläther und Äthylchlorid ebenfalls als "Äthersalz" ausfällen.

+) Zur Hydrolyse zersetzten wir 4.8 g des angefallenen "Äthersalzes" in Analogie zu Versuch 11 mit Wasser. Die Isolierung und Identifizierung der Hydrolyseprodukte erfolgte wie dort angegeben. Ausbeuten: 1.4 g Diäthyläther (= 94.6 % d.Th.) und 1.5 g Antimon(V)-oxyd (= 95.0 % d.Th.).

++) (= Diäthylloxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherat)

6. Zur Darstellung von O-Acetyl- O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

Nachdem festgestellt wurde, daß es für die Darstellung des Acetyl-oxoniumsalzes nicht notwendig ist, das Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt vorher in Substanz herzustellen, und daß es auch sonst die Reihenfolge des Zusammengebens der drei Ausgangsverbindungen keine Rolle spielt, konnten wir die von E. MUHLBAUER (Lit. 4) angegebene Vorschrift wie folgt vereinfachen.

Ein Gemisch von 7.41 g (= 10.31 ccm) abs. Diäthyläther (= 100 mMol) und 7.85 g (= 7.11 ccm) frisch destilliertem Acetylchlorid (= 100 mMol) in 10 ccm trockenem Methylenchlorid läßt man unter Stickstoff zu einer auf -75° abgekühlten Lösung von 29.90 g (= 12.84 ccm) wasserfreiem Antimon(V)-chlorid (= 100 mMol) in 25 ccm Methylenchlorid innerhalb von 20 Minuten unter ständigem Rühren eintropfen. Das in der Kälte zum Teil auskristallisierte Antimon(V)-chlorid setzt sich hierbei unter Volumenvermehrung zu dem weißen Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt um. Bei zu schnellem Zutropfen tritt an der Eintropfstelle eine Braun- bis Orangerot-Färbung auf, die aber beim Umrühren sofort wieder verschwindet.

Zur Weiterführung der heterogenen Umsetzung wird das Reaktionsgemisch durch Fortnahme des Kältebades unter dauerndem Rühren und Einblasen von getrocknetem Stickstoff langsam erwärmt. Bei einer Innentemperatur von -20° setzt fast augenblicklich eine Gelbfärbung sowohl des Niederschlages als auch der Lösung ein. Die Farbe vertieft sich rasch von Zartgelb über Zitronengelb nach Gelborange. Diese Farbänderung ist mit einer geringfügigen Volumenzunahme des Bodenkörpers verbunden und bei -10° praktisch beendet. Innerhalb dieses Temperaturbereiches erfolgt also erst die Bildung des Acyl-oxoniumsalzes. Ein kurzzeitiges Erwärmen des Ansatzes bis auf 0° stört die Bildungsreaktion nicht, höhere Temperaturen sind jedoch zu vermeiden.

Zur Aufarbeitung vervollständigt man die bei -10° noch sehr unvollkommene Kristallisation des Salzes durch einstdg. Abkühlung auf -75° . Der entstandene eigelbe Kristallbrei wird bei gleicher Temperatur in der Stickstoff-Kälte-Fritte von der orangeroten Mutterlauge scharf abgesaugt, zweimal mit je 20 ccm vorgekühltem Äthylchlorid aufgeschlämmt und gewaschen sowie schließlich 4 Stdn. bei -50° an der Hochvakuumapparatur getrocknet. Die Ausbeute an O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat beträgt bis zu 30 g (= 66.4 % d.Th.).

Allgemeine Eigenschaften: Abgesehen von der schon erwähnten Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit ist das Acetyl-oxoniumsalz sehr temperaturlabil und kann auch bei Luftausschluß nur unterhalb -20° längere Zeit (mehrere Wochen) unverändert aufbewahrt werden. Schon im Eisschrank tritt nach einigen Stunden und bei Zimmertemperatur sogar nach etwa einer Viertelstunde Zersetzung ein. Doch kann der Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt beim raschen Erwärmen in verschlossener Kapillare in einer normalen Schmelzpunktsapparatur reproduzierbar bis auf $38-40^{\circ}$ herauf gesetzt werden.

Um bei den später beschriebenen Umsetzungen des Acetyl-oxoniumsalzes nicht durch diese Zersetzung gestört zu werden, führten wir die Reaktionen (mit ganz wenigen Ausnahmen) unterhalb -20° durch.

Bzgl. der Leitfähigkeitsmessung in fl. Schwefeldioxyd vgl. Abschnitt 26.

7. O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat

Das Zusammengeben der Reaktionspartner Antimon(V)-chlorid (29.90 g = 100 mMol), Diäthyläther (7.41 g = 100 mMol) und Propionylchlorid (9.25 g = 100 mMol) in trockenem Methylenchlorid als Reaktionsmedium erfolgt nach Vorschrift 6.

Auch hier setzt erst beim Erwärmen des Ansatzes auf -10° bis 0° die Bildung des Propionyl-oxoniumsalzes ein, die an der Rotfärbung (über Zartrosa und Orange nach Karottenrot) des Reaktionsgemisches erkenntlich ist. Man erwärmt unter andauerndem Stickstoffstrom noch etwa 10 Min. auf 0° , kühlt dann wieder auf -75° ab, durchmischt das rote Kristallisat gründlich und läßt zur Vervollständigung der Fällung das Reaktionsgefäß verschlossen noch etwa 2 Stdn. im Kältebad stehen.

Die weitere Aufbereitung geschieht analog Vorschrift 6, die Trocknung bei -60° im Hochvakuum. Das Propionyl-oxoniumsalz fällt in zartrosa gefärbten Kristallen an, die beim raschen Erwärmen im geschl. Röhrchen bei $35-39^{\circ}$ (u.Zers.) schmelzen.

Das erhaltene Produkt zeigt die Zusammensetzung eines Mischkristallisats von 2 Molekülen des angestrebten O-Propionyl-O, O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit 1 Molekül Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt.

263.9 mg Subst.: 12.15 ccm 0.1n KBrO_3 = 73.97 mg Sb
 240.8 mg Subst.: 31.30 ccm 0.1n AgNO_3 = 111.0 mg Cl

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Cl}_{17}\text{Sb}_3$	Ber.	Sb	28.00	Cl	46.20
(1304.54)	Gef.	Sb	28.03	Cl	46.09

Die Ausbeute an diesem Mischpräparat beträgt 33.0 g, entsprechend 23.5 g reines Propionyl-oxoniumsalz (= 75.9 %, bezogen auf eingesetztes Antimon(V)-chlorid).

Die zartrosa gefärbten Kristallnadeln zerfließen an der Luft fast augenblicklich und riechen nach Chlorwasserstoff. Sie sind ebenso wie die der Acetylverbindung auch unter Luftausschluß nur bei tiefen Temperaturen (unterhalb -20°) beständig. Bisher ist es nicht gelungen, das Salz in reiner Form (ohne Beimengung des Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes) zu isolieren. Ebensowenig war wegen der beginnenden Zersetzung eine Reinigung durch Umkristallisation möglich.

8. Die thermische Spaltung (bei Zimmertemperatur) des
O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats

a) Durchführung der Zersetzungsreaktion

Einer der zahlreichen durchgeführten Spaltungsreaktionen sei im folgenden ausführlich beschrieben. Die genaueren Daten und Ausbeuteverhältnisse finden sich in Abschnitt 8 d.

30.4 g Acetyl-oxoniumsalz wurden unter Stickstoff zur Vermeidung jeglichen Feuchtigkeitszutritts in eine kleine, auf -75° vorgekühlte Zersetzungsfalle eingefüllt und unter Erhaltung der Außenkühlung an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen. Nach vollständiger Evakuierung entfernten wir das Kältebad und ließen die Temperatur langsam auf die des Raumes (22°) ansteigen, wobei eine oberflächliche Verbackung und Dunklerfärbung der gelben Kristalle unter gleichzeitigem Druckanstieg festzustellen war. Nach dem Temperaturausgleich (etwa 1 Std.) hatte sich die Substanz bereits größtenteils in einen gelborange gefärbten Brei umgewandelt, der sich unter Blasenbildung schnell weiter verflüssigte. Die Entgasung war nach etwa zwei Stunden beendet, der Druck betrug 250 bis 300 Torr.

Beim vorsichtigen Einströmen der gasförmigen Zersetzgs.-produkte in eine vorgeschaltete Falle (Vakuum, 22°) schäumte die Flüssigkeit stark auf und spritzte teilweise hoch unter sehr heftiger Gasentwicklung. An der Gefäßwand setzten sich farblose Kristallblättchen ab. Nach einer weiteren Stunde hatte sich wiederum Gleichgewicht eingestellt und der Druck auf etwa 200 bis 220 Torr eingependelt. - Durch Abkühlen der Vorlage mit Trockeneis erreichten wir ein erneutes sehr starkes Absieden leichtflüchtiger Produkte und der Druck fiel nunmehr innerhalb einer Stunde auf etwa 15 Torr ab. - Zur Entfernung der letzten gasförmigen Zersetzungsprodukte kühlten wir die Vorlage mit fl. Luft (neuerliches Absieden von Gasen während einer weiteren halben Stunde) und erhitzen schließlich den bereits dunkelgelben, sirupösen Rückstand noch 3-4 Stdn. im Wasserbad auf $50-60^{\circ}$.

b) Aufarbeitung der gasförmigen Zersetzungsprodukte

Die abgetrennten leichtflüchtigen Bestandteile wurden in der Hochvakuumapparatur auseinanderfraktioniert und getrennt in je einer mit Trockeneis bzw. fl. Luft gekühlten Vorlage aufgefangen.

Die Hauptmenge der niedrigsiedenden Zersetzungsprodukte kondensierte sich in der mit Trockeneis gekühlten Vorlage (Kondensat A) und erwies sich auf Grund der erhaltenen Dampfdruckwerte (Tabelle 1), des Geruches und der Brennbarkeit mit grünesäuerter Flamme als Äthylchlorid.
Ausbeute: 2.0 g

Tabelle 1

Dampfdruckvergleich des Kondensats A mit Äthylchlorid +)						
Temperatur °C		-30	-20	-10	0	+10
Druck in Torr	Kondensat A	115	182	290	460	700
	Äthylchlorid	110.2	187.5	302.0	465.2	691.1
+) Vergleichswerte nach Literaturangaben (Lit. 27)						

Der bei -75° noch gasförmige, erst in fl. Luft kondensierte geringe Anteil (Kondensat B) erwies sich als Chlorwasserstoff und wurde durch Übersichten mit n-Natronlauge und Rücktitration des nicht verbrauchten Anteils bestimmt. Die Ausbeute betrug 134.9 mg.

c) Aufarbeitung des Zersetzungsrückstandes

Die nach der Abdestillation der leichtflüchtigen Bestandteile im Zersetzungskolben zurückgebliebene dunkelbraune, dickflüssige und teilweise mit Kristallen durchsetzte Masse (27.7 g) erstarrte im Eisbad zu einem festen Kristallbrei. Dieser wurde mit vorgekühltem Äthylchlorid übergossen und gut durchmischt (immer noch unter Stickstoff). Hierbei ging die braune Farbe in das Lösungsmittel, und es schied sich ein gelbliches, feinkristallines Pulver ab. Nach

Abkühlung auf -75° , Absaugen in der Stickstoff-Kälte-Fritte, Nachwaschen mit Äthylchlorid und Trocknen im Hochvakuum bei -40° fielen 8.1 g Diäthyläther-Addukt des Diäthyloxonium-hexachloroantimonats an. Die Identifizierung dieses "Äthersalzes" erfolgte auf Grund des Schmelzpunktes ($138-140^{\circ}$, im verschl. Rohr, u. Zers.), der Analysendaten sowie der quantitativen Hydrolyse zu Diäthyläther (vgl. Versuch 5, S.34).

Zur weiteren Entfernung des noch in der Lösung (Filtrat a) befindlichen Antimonpentachlorids und Chlorwasserstoffs versetzten wir das dunkelbraune Filtrat unter Stickstoff bei -75° mit 10 ccm Diäthyläther, woraufhin erneut ein gelblich-weißer Niederschlag ausfiel. Dieser konnte nach einstdg. Stehen unter Verschuß wiederum als "Äthersalz" wie oben isoliert und identifiziert werden. Dadurch erhöhte sich dessen Gesamtausbeute auf 16.0 g. (Bei einem Teil der Versuche fällten wir das gesamte "Äthersalz" auf einmal aus, vgl. Tabelle 3).

Die abfiltrierte dunkelrotbraune Lösung des nachgefällten "Äthersalzes" (Filtrat B) wurde nach Verdünnen mit Methylenchlorid (zur Vermeidung zu schnellen Absiedens des Äthylchlorids) in vorgekühlte Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen und bis zur neutralen Reaktion wiederholt ausgeschüttelt. Nach Trocknung der abgetrennten, nun gelb-orange gefärbten org. Phase über Natriumsulfat und vorsichtiger Abdestillation der Lösungsmittel an einer WIDMER-Kolonne ging der bei der Zersetzung entstandene Essigsäure-äthylester (1.8 g) zwischen 74 und 77° über ($n_D^{25} = 1.3720$). Der schwarze, zähe noch stark nach Essigester riechende Destillationsrückstand (400 mg) erstarrte beim Erkalten.

Aus der mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierten wäßrigen Schicht schied sich nach weiterem Verdünnen mit Wasser das restliche (nicht als "Äthersalz" gefällte) Antimon über Nacht als Antimon(V)-oxyd ab, das als feines, weißes Pulver (5.3 g) isoliert werden konnte.

In der abfiltrierten wäßrigen Lösung (Filtrat C) fanden sich in großen Mengen überschüssiges Natriumhydrogencarbonat und Natriumchlorid (aus der Hydrolyse des restlichen

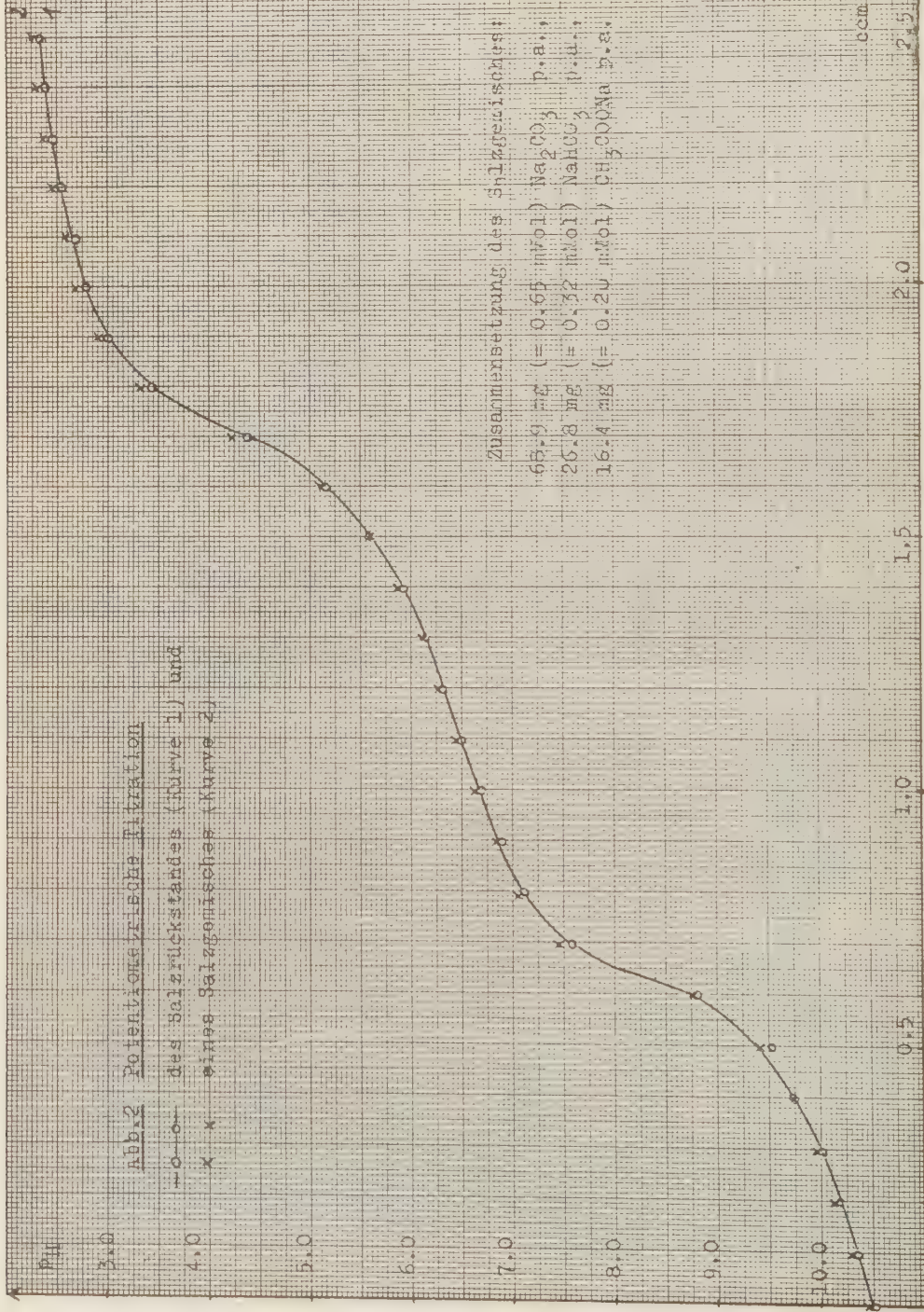
Antimonpentachlorids). Da außerdem beim Übergießen dieses Eindampfrückstandes mit konz. Schwefelsäure neben der beobachteten CO_2 - und HCl -Entwicklung auch noch Essigsäure erkennbar war, wurde eine quantitative Bestimmung des gebildeten Natriumacetats mit Hilfe der potentiometrischen Titration versucht. Die auf diese Weise erhaltene und in Abb.2 wiedergegebene Titrationskurve des Salzzückstandes (Kurve 1) zeigte in der Tat zwei Wendepunkte, die bei den für das Carbonat-(bzw.Hydrohencarbonat-) und Acetat-Ion zu erwartenden pH -Werten lagen (Tabelle 2). Bei Vermessung eines "synthetischen" Gemisches der entsprechenden Salze konnten wir nahezu die gleiche Kurve (2) erhalten. Danach scheint der isolierte Salzzückstand 5.7 % Natriumacetat zu enthalten, woraus sich aus der Gesamtmenge des Salzzückstandes (13.7 g) ein Gehalt von 575 mg freier Essigsäure errechnet.

Tabelle 2

<u>Potentiometrische Titration des Salzzückstandes</u> <u>und eines "synthetischen" Gemisches zur Bestimmung d.Essigsäure</u>					
Verbrauchte ccm n-NaOH	Eindampf- rückstand pH -Wert	Salz- gemisch pH -Wert	Verbrauchte ccm n-NaOH	Eindampf- rückstand pH -Wert	Salz- gemisch pH -Wert
0.00	10.52	10.48	1.30	6.16	6.12
0.10	10.38	10.29	1.40	5.92	5.89
0.20	10.19	10.12	1.50	5.60	5.58
0.30	10.02	9.98	1.60	5.10	5.13
0.40	9.75	9.73	1.70	4.40	4.21
0.50	9.56	9.42	1.80	3.42	3.29
0.60	8.82	8.78	1.90	3.00	2.89
0.70	7.58	7.48	2.00	2.80	2.68
0.80	7.11	7.07	2.10	2.67	2.53
0.90	6.90	6.82	2.20	2.53	2.43
1.00	6.70	6.64	2.30	2.47	2.35
1.10	6.51	6.47	2.40	2.40	2.29
1.20	6.32	6.29	2.50	2.33	2.24
Einwaage des Salzzückstandes: 286.2 mg (in 100 ccm H_2O ; Kurve 1)					
Einwaage des synth.Gemisches: 102.1 mg (in 100 ccm H_2O ; Kurve 2)					
(Zusammensetzung vgl. Abbildg. 2)					

Abb. 2 Potentiometrische Titration

—o—o— des Salzrückstandes (Kurve 1) und
x x eines Salzgemisches (Kurve 2)



d) Allgemeine Angaben über die Spaltungsversuche

Im Sinne des ausführlich beschriebenen Aufarbeitungs-Schemas, das in Abb. 3 nochmals übersichtlich zusammengestellt ist, wurden auch die Untersuchungen der übrigen Zersetzungsversuche des Acetyl-oxoniumsalzes durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse und Ausbeuten sind in Tabelle 3 verzeichnet. Aus diesen Daten sind die im Theoretischen Teil entwickelten Reaktionsgleichungen abgeleitet.

Abb. 3

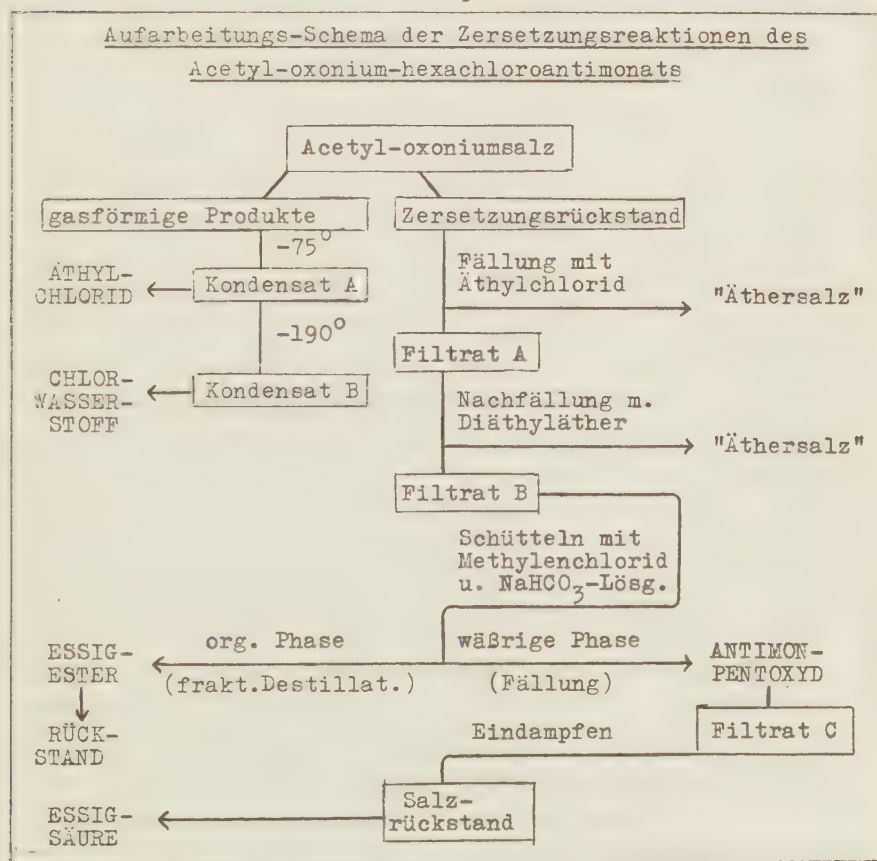


Tabelle 3

Ausbeuteverhältnisse der thermischen Spaltungsversuche
des Acetyl-oxonium-hexachloroantimonats ¹⁾

Spaltungs- produkte	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
	g	(%)	g	(%)	g	(%)	g	(%)
Einwaage Ox.-salz	16.2	²⁾ 35.8	49.2	²⁾ 108.9	30.4	²⁾ 67.3	24.4	²⁾ 54.0
gasförm. ³⁾ Produkte	1.5	9.3	4.5	9.1	2.7	8.9	2.3	9.4
Zersetzgs- rückstand	14.7	90.7	44.7	90.9	27.7	91.1	22.1	90.6
Chlorwass- serstoff	-	-	207.8 (mg)	1.9	134.9 (mg)	1.8	-	-
Äthyl- chlorid	1.1	95.0	3.3	94.0	2.0	92.2	1.7	97.5
"Äthersalz" direkt gef.	4.2	97.0	12.9	⁴⁾ 97.9	8.1	99.5	6.2	⁴⁾ 94.8
"Äthersalz" nachgefällt	-	-	12.9	⁴⁾ 97.9	7.9	97.0	6.2	⁴⁾ 94.8
Essigsäure- äthylester	1.0	64.5	2.5	52.1	1.8	62.0	1.5	97.0
Essigsäure	-	-	-	-	0.6	28.4	-	-
Antimon- (V)-oxyd	-	-	8.3	93.2	5.3	97.4	4.2	97.2

- 1) Die angegebenen prozentualen Ausbeuten beziehen sich auf die im Theoretischen Teil begründete Annahme, daß die Zersetzung zu je 50 % im Sinne der beiden dort diskutierten Spaltungsmechanismen verlaufen ist.
- 2) Diese Angaben sind in mMol
- 3) aus der Differenz zwischen Einwaage und Zersetzungsrückstand berechnet
- 4) "Äthersalz" gemeinsam gefällt

9. Umsetzung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-
hexachloroantimonat mit Dimethylanilin

Bei -35° Außenkühlung wurde unter Stickstoff und fort-dauerndem Rühren zu einer gelben Suspension von 10.9 g Acetyl-oxoniumsalz (= 24.13 mMol) in 50 ccm trockenem Methylenchlorid eine Lösung von 2.92 g (= 3.06 ccm) Dimethylanilin (= 24.13 mMol) in 10 ccm Methylenchlorid im Verlauf von 15 Min. zugetropft. An der Eintropfstelle trat sofort eine dunkelgrüne Färbung auf, die jedoch beim Umrühren wieder verschwand. Stattdessen färbte sich bereits nach der Zugabe der ersten Tropfen des Amins die ursprünglich gelbe Aufschlammung deutlich orangerot. Die Färbung nahm während der Reaktion zu bis zu einem satten Tomatenrot.

Beim Stehen unter Stickstoff (über Nacht stieg hierbei die Temperatur des Kühlbades langsam auf $+20^{\circ}$) hatte sich der Bodenkörper in kleine, rote, grünlich fluoreszierende Kristallblättchen umgewandelt, die von der überstehenden jetzt dunkelrotbraun verfärbten, nach Chlorwasserstoff und Diäthyläther riechenden Flüssigkeit abgesaugt wurden.

Nach zweimaligem verlustreichen Waschen mit Methylenchlorid erwiesen sich die getrockneten roten Blättchen auf Grund der Chlor- und Antimon-Bestimmung (Sb: Ber. 31.73 Gef. 31.42; Cl: Ber. 36.96 Gef. 36.75) und ihres Reaktionsverhaltens als das von E.ZANGE (Lit. 3) aus Dimethylanilin und Antimon(V)-chlorid direkt erhaltene Diphenochinon-4,4'-bis-dimethylimonium-tetrachloroantimonit. Ausbeute: 2.0 g (= 21.7 % d.Th.); Schmp. $166-167^{\circ}$ u.Zers.(Lit. $167-168^{\circ}$).

10. Umsetzung von O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-
hexachloroantimonat mit Triäthylamin

11.5 g Acetyl-oxoniumsalz (= 25.46 mMol) suspendierten wir in Stickstoffatmosphäre bei -75° in 25 ccm getrocknetem Methylenchlorid und setzten eine Lösung von 2.60 g (= 3.57 ccm) über Kaliumhydroxyd getrocknetem Triäthylamin (= 25.46

mMol) in 10 ccm Methylenchlorid unter anhaltendem Rühren innerhalb einer Viertelstunde tropfenweise zu. Die gelbe Acetyl-oxoniumsalz-suspension färbte sich an der Eintropfstelle sofort Dunkelbraun, beim Umrühren trat aber wieder Aufhellung ein. Nach Beendigung der Aminzugabe bestand das Reaktionsgemisch aus einer dunkelgelben bis braunen Kristallsuspension und der Amingeruch war vollends verschwunden.

Nach einstdg. Stehen unter Verschluss (bei -75°) wurde die Kristallabscheidung durch Zusatz von 100 ccm abs. Diäthyläther vervollständigt, der nunmehr zartbeige gefärbte Bodenkörper bis zur Farblosigkeit der Waschlösung mit Äthylchlorid 3-4 mal digeriert, scharf trockengesaugt und dann im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (4 Stdn.).

Die Reinigung des Produktes erfolgte durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid mit Diäthyläther, wobei es in farblosen, verfilzten Nadeln anfiel. Auf Grund der Analysendaten (Sb: Ber. 27.88 Gef. 27.49; Cl: Ber. 48.71 Gef. 48.55) sowie des Schmelz- und Mischschmelzpunktes mit einem Vergleichspräparat ($217-218^{\circ}$) erwies sich die Substanz als Triäthylammonium-hexachloroantimonat. Ausbeute: 8.2 g (= 73.9 % d.Th.). Mit überschüssigem Alkali konnte die Aminkomponente in Freiheit gesetzt und als Pikrat (Schmp. 173°) nachgewiesen werden.

11. Hydrolyse des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats

34.7 g Acetyl-oxoniumsalz (= 76.83 mMol) wurden unter Stickstoff bei -75° in eine vorgekühlte Destillationsapparatur eingefüllt und nach Herausnahme aus dem Kältebad tropfenweise mit Wasser ohne weitere Kühlung zersetzt. Unter geringer Gas- und Wärmeentwicklung bildete sich anfangs ein orangeroter Brei, der sich alsbald zu einer gelbroten mit Wasser nicht mischbaren Phase verflüssigte. Erst bei weiterer Wasserzugabe trat vollends Lösung ein unter gleichzeitiger Ausfällung von Antimon(V)-oxyd (11.5 g = 92.7 % d.Th.)

Durch mehrstündiges, langsames Erwärmen des gesamten Ansatzes (also noch vor Abfiltration des ausgefallenen Antimon(V)-oxyds) bis auf 80° trieben wir den leichtflüchtigen Anteil in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage über und trockneten mit Natriumsulfat. Die klare Flüssigkeit erwies sich auf Grund des Geruchs und des Siedepunktes ($33-35^{\circ}$) als Diäthyläther. Ausbeute: 5.4 g (= 94.7 % d.Th.).

12. Alkoholyse des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit n-Butylalkohol

Bei -50° Außenkühlung wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und ständigem Rühren zu einer Aufschlämmung von 41.8 g Acetyl-oxoniumsalz (= 92.55 mmol) in 100 ccm trockenem Methylenchlorid eine Lösung von 6.86 g (= 8.47 ccm) über Natrium frisch destilliertem n-Butanol (= 92.55 mmol) in 10 ccm Methylenchlorid langsam eingetropft. Hierbei ging das Oxoniumsalz nach und nach in Lösung, und die ursprünglich gelbe Suspension nahm eine rötliche Färbung an. Schon in dieser Phase der Reaktion war im Gasraum freigesetzter Chlorwasserstoff nachzuweisen, und es trat bereits nach Herausnahme des Stickstoffeinleitrohres an diesem ein deutlicher Estergeruch auf. Trotzdem ließen wir die nun völlig klare Lösung zur Vervollständigung der Umsetzung über Nacht verschlossen unter Stickstoff stehen, wobei die Temperatur langsam auf -20° anstieg.

Zur Aufarbeitung wurde die orangerote Reaktionslösung in gekühlte, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen, die Methylenchloridphase möglichst rasch abgetrennt ⁺⁾ , noch mehrmals mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und schließlich mit Wasser bis zur neutralen

⁺⁾ Durch die schnelle Abtrennung von der ersten wäßrigen Schicht wird ein vorzeitiges Ausfallen von Antimon(V)-oxyd und die dadurch erschwerte Phasentrennung vermieden.

Reaktion gewaschen. Die jetzt gelbe Lösung trockneten wir mit Natriumsulfat und fraktionierten sie an einer WIDMER-Kolonne. Der nach Abdestillation des Methylenchlorids bei 120-127° übergegangene Rohester enthielt noch etwas n-Butanol, das wir durch Ausschütteln mit Wasser entfernten. Nach abermaligem Trocknen ging das reine n-Butylacetat bei erneuter Destillation nunmehr bei 124-126° über. Die weitere Identifizierung erfolgte durch den charakteristischen Geruch und den Brechungsindex ($n_D^{25} = 1.3919$). Die Ausbeute betrug 7.3 g (= 67.9 % d.Th.).

13. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Triäthylammonium-chlorid

In eine Suspension von 20.0 g Acetyl-oxoniumsalz (= 44.28 mMol) in 100 ccm trockenem Methylenchlorid rührten wir innerhalb von 15 Min. bei -20° unter Einleiten von getrocknetem Stickstoff 6.09 g Triäthylammonium-chlorid (= 44.28 mMol) portionsweise ein. Unter Verfärbung nach Orange bis Rot gingen die beiden Salze fast vollständig in Lösung, wobei nach kurzer Zeit deutlich Acetylchloridgeruch auftrat. Es wurde noch eine halbe Stunde unter Stickstoff weitergerührt, dann zur vollständigen Auflösung des Bodenkörpers kurz auf 0° erwärmt und schließlich aus der jetzt weinroten Lösung nach Abkühlung auf -75° mit 200 ccm vorgekühltem Diäthyläther das entstandene Triäthylammonium-hexachloroantimonat ausgefällt (vgl. Versuch 10). Ausbeute: 18.9 g (= 97.7 % d.Th.); Schmp. 218°(im geschl.Rohr).

Das ätherische, methylenchloridhaltige orangerote Filtrat versetzten wir zur Bestimmung des bei der Umsetzung gebildeten Acetylchlorids unter Eiskühlung tropfenweise mit 8.24 g (= 8.09 ccm) frisch destilliertem Anilin (= 88.56 mMol). Es fielen 4.6 g (= 80.2 % d.Th.) Anilinium-chlorid an, das den gleichen Schmp. und Mischschmelzpunkt (beide 198-199°) mit einem Vergleichspräparat zeigte.

Zur Isolierung des hierbei in Lösung verbliebenen Acetanilids wurde das gelbe Filtrat bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt. Aus diesem Eindampfrückstand ließ sich das Anilid mit heißem Wasser extrahieren und fiel aus den vereinigten Auszügen beim Abkühlen zunächst in einer ölig-schmieriger Masse an, die im Eisbad unter Reiben auskristallisierte. Ausbeute: 3.0 g (= 50.1 % d.Th.). Die Identifizierung erfolgte durch eine Mischschmelzprobe (114-115° Lit. 114°).

14. Reaktion des O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Triäthylammonium-chlorid

In Anlehnung an den vorhergehenden Versuch wurden 12.5 g des nach Vorschrift 7 erhaltenen Mischpräparates, das auf Grund seiner Zusammensetzung 8.92 g reines Propionyl-oxoniumsalz (= 19.16 mMol) enthielt, mit 3.96 g Triäthylammonium-chlorid (= 28.74 mMol) unter Stickstoff bei -75° in einer Schliffampulle vermischt und mit vorgekühltem Methylenchlorid (etwa 150 ccm) übergossen. Da die Salze sich nur schwer lösten, trat eine vollkommen klare gelbliche Lösung erst nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf 0° ein. Die beginnende Umsetzung war am gleichzeitigen Auftreten von Säurechloridgeruch erkennbar.

Zur Aufarbeitung trieben wir das überschüssige Methylenchlorid durch Einblasen von Stickstoff ab, kühlten dann den ganzen Ansatz im Kältebad auf -75° herunter und ließen das Reaktionsgefäß verschlossen über Nacht bei dieser Temperatur stehen. Die abgesetzte nahezu farblose Kristallmasse wurde in der Stickstoff-Kälte-Fritte wie üblich abgesaugt, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Mit Äther war keine Nachfällung mehr zu erreichen. Die Ausbeute des sofort analysenrein anfallenden Triäthylammonium-hexachloroantimonats (vgl. Vers. 10 und 13) betrug 10.4 g (= 82.8 %, bezogen auf das eingesetzte Mischpräparat). Schmp. 217-218°.

Zum Nachweis des entstandenen Propionylchlorids tropften wir analog Versuch 13 in das klare gelbe Filtrat überschüssiges Anilin (3.57 g = 38.32 mMol) ein, wobei wiederum sofort Aniliniumchlorid (1.8 g = 72.6 %, in Bezug auf das eingesetzte reine Propionyl-oxoniumsalz) ausfiel.

Die abfiltrierte Lösung engten wir auf dem Wasserbad bis zu einer dunklen sirupösen Masse ein, die beim Abkühlen in schillernden Blättchen auskristallisierte. Durch Abpressen auf Ton und Umkristallisation aus verd. Alkohol erhielten wir farblose, glänzende Blättchen, die bei 103-104° (Lit. 105°) schmolzen und durch eine Mischschmelzprobe als Propionanilid identifiziert werden konnten. Ausbeute: 1.5 g (= 52.4 %, bezogen auf eingesetztes reines Propionyl-oxoniumsalz).

15. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxoniumhexachloroantimonats mit Anisol

Einer der zahlreich durchgeführten Acylierungsversuche von Anisol mit unserem Acetyl-oxoniumsalz sei im folgenden ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse weiterer Umsetzungen sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

24.1 g Acetyl-oxoniumsalz (= 53.36 mMol) wurden bei -75° in einem trockenen Stickstoffstrom mit 50 ccm auf die gleiche Temperatur vorgekühltem Methylenchlorid übergossen. In diese gelbe Oxoniumsalzsuspension tropften wir unter dauerndem Rühren mit dem Stickstoffeinleitrohr und Aufrechterhaltung der Innentemperatur innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 5.77 g (= 5.79 ccm) über Natrium frisch destilliertem Anisol (= 55.36 mMol) in 10 ccm Methylenchlorid ein.

Bereits nach wenigen Minuten färbte sich die ursprünglich gelbe Aufschlammung zusehends rötlicher und dunkler. Nach Beendigung der Anisolzugabe erwärmten wir das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren mit dem Stickstoffstrom auf -20° und hielten es drei Stunden verschlossen bei dieser Temperatur. Während dieser Zeit löste sich der Niederschlag

bei öfterem Umschütteln der Mischung größtenteils auf. Unter erneutem Einleiten von Stickstoff (Chlorwasserstoff-Geruch!) kühlten wir die Reaktionslösung langsam auf -75° herunter, wobei schwachgelbe Kristalle in langen Spießen auskristallisierten. Diese wurden in der Stickstoff-Kälte-Fritte abgenutscht, dreimal mit je 25 ccm eines Äthylchlorid-Methylenchlorid-Gemisches (1:1) gewaschen und im Hochvakuum wie üblich getrocknet.

Die Substanz fiel auch hier trotz der schwachen Gelbfärbung sofort analysenrein an und erwies sich als "Äthersalz". Ausbeute: 11.8 g (= 90.6 % d.Th.). Schmp. $138-140^{\circ}$ im verschl.Rohr). Die weitere Identifizierung erfolgte analog Versuch 12. So ergaben 9.5 g dieses "Äthersalzes" bei der Hydrolyse 2.7 g Diäthyläther (= 93.1 % d.Th.) und 3.1 g Antimon(V)-oxyd (= 97.6 % d.Th.).

Die abgesaugte rubinrote Mutterlauge (bei einigen Versuchen auch ohne Isolierung des Äthersalzes der gesamte Ansatz, vgl. Tabelle 5) wurde zur Gewinnung des Acylierungsproduktes direkt in Eiswasser eingegossen und die Methylenchloridschicht von der stark sauren wäßrigen Lösung möglichst rasch abgetrennt (vgl. Anmerkung S.47). Zur Entfernung der Nebenprodukte schüttelten wir anschließend mit Natronlauge, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich noch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, wobei die rote Färbung in eine gelbe überging. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid destillierten wir die Hauptmenge des Lösungsmittels ab und fraktionierten die Reaktionsmischung im Vakuum. Hierbei zerfiel das Gemisch in folgende Hauptfraktionen :

Fraktion	Siedegrenzen ($^{\circ}\text{C}$)	Druck (Torr)	Menge (g)
I	bis 50°	16	<0.5
II	$51^{\circ} - 55^{\circ}$	16	2.7
III	$139^{\circ} - 141^{\circ}$	16	4.0
Rückstand	-	-	0.4

Fraktion I bestand aus den letzten Lösungsmittelresten; Fraktion II enthielt nicht umgesetztes, unverändertes Anisol.

Die Fraktion III ging als farblose, klare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch über und erstarrte erst nach einiger Zeit (beim Einstellen in ein Kältebad oder beim Anreiben mit einem Glasstab sofort) zu eisartigen, durchsichtigen Kristallen, die das gesuchte 4-Acetyl-anisol (p-Methoxy-acetophenon) darstellten. Das Gewicht der Fraktion III (4.0 g) entsprach einer Ausbeute von 50 Prozent, bezogen auf das eingesetzte Acetyl-oxoniumsalz, bzw. einer 96-proz. Ausbeute in Bezug auf das umgesetzte Anisol (= Einwaage minus Rückwaage). Schmp. und Mischschmp. mit einem nach F.STRAUS (Lit. 14) dargestellten Vergleichspräparat: 35-37° (Literaturwerte 37-39°). Zur weiteren Charakterisierung stellten wir dessen Phenylhydrazon dar, das aus Alkohol umkristallisiert einen Schmp. von 137-138° und keinerlei Erniedrigung bei der Mischschmelzprobe zeigte (Lit.142°).

Die Stoffbilanz des beschriebenen Versuches ist in folgender Tabelle nochmals kurz zusammengefaßt:

Tabelle 4

<u>Acylierung von Anisol mit Acyl-oxoniumsalz</u>								
Ausgangssubstanzen				Reaktionsprodukte				
Ox.-salz	A n i s o l			"Äthersalz"		4-Acetyl-anisol		
	Einwaage	Rückwaage	Umsatz ¹⁾	Ber.	Gef.	berrechn.auf Einwaage	Umsatz	Gef.
24.1	5.7	2.7	3.0	12.9	11.8	8.0	4.1	4.0 ²⁾
53.36	53.36	25.29	28.07	26.68	24.39	53.36	27.78	26.68 ³⁾
1) Umsatz Anisol = Einwaage minus Rückwaage (Fraktion II)								
2) Einwagen und Ausbeuteangaben in g								
3) Angaben in mmol								

In ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben, jedoch unter veränderten Temperatur- und Zeitbedingungen, wurden eine Reihe weiterer Acylierungsversuche durchgeführt. Die

bei öfterem Umschütteln der Mischung größtenteils auf. Unter erneutem Einleiten von Stickstoff (Chlorwasserstoff-Geruch!) kühlten wir die Reaktionslösung langsam auf -75° herunter, wobei schwachgelbe Kristalle in langen Spießen auskristallisierten. Diese wurden in der Stickstoff-Kälte-Fritte abgenutscht, dreimal mit je 25 ccm eines Äthylchlorid-Methylenchlorid-Gemisches (1:1) gewaschen und im Hochvakuum wie üblich getrocknet.

Die Substanz fiel auch hier trotz der schwachen Gelbfärbung sofort analysenrein an und erwies sich als "Äthersalz". Ausbeute: 11.8 g (= 90.6 % d.Th.). Schmp. $138-140^{\circ}$ im verschl.Rohr). Die weitere Identifizierung erfolgte analog Versuch 12. So ergaben 9.5 g dieses "Äthersalzes" bei der Hydrolyse 2.7 g Diäthyläther (= 93.1 % d.Th.) und 3.1 g Antimon(V)-oxyd (= 97.6 % d.Th.).

Die abgesaugte rubinrote Mutterlauge (bei einigen Versuchen auch ohne Isolierung des Äthersalzes der gesamte Ansatz, vgl. Tabelle 5) wurde zur Gewinnung des Acylierungsproduktes direkt in Eiswasser eingegossen und die Methylenchloridschicht von der stark sauren wäßrigen Lösung möglichst rasch abgetrennt (vgl. Anmerkung S.47). Zur Entfernung der Nebenprodukte schüttelten wir anschließend mit Natronlauge, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich noch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, wobei die rote Färbung in eine gelbe überging. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid destillierten wir die Hauptmenge des Lösungsmittels ab und fraktionierten die Reaktionsmischung im Vakuum. Hierbei zerfiel das Gemisch in folgende Hauptfraktionen :

Fraktion	Siedegrenzen ($^{\circ}\text{C}$)	Druck (Torr)	Menge (g)
I	bis 50°	16	<0.5
II	$51^{\circ} - 55^{\circ}$	16	2.7
III	$139^{\circ} - 141^{\circ}$	16	4.0
Rückstand	-	-	0.4

Fraktion I bestand aus den letzten Lösungsmittelresten; Fraktion II enthielt nicht umgesetztes, unverändertes Anisol.

Das dunkelrot-violette methylenchloridhaltige Filtrat wurde wie im vorigen Versuch hydrolysiert und weiter aufgearbeitet. Durch Destillation ließ sich das Reaktionsgemisch in folgende Fraktionen auftrennen:

Fraktion	Siedegrenzen (°C)	Druck (Torr)	Menge (g)
I	bis 40°	12	<0.5
II	41° - 45°	12	2.2
III	142° - 143°	13	2.3
Rückstand	-	-	0.3

Fraktion I und II bestanden wie in Versuch 15 aus Lösungsmittelresten bzw. dem nicht umgesetzten Anisol.

Die nahezu farblose Fraktion III kristallisierte im Eisschrank in farblosen Blättchen aus, die sich auf Grund ihres Schmelzpunktes (25-27°; Lit. 26-27°) und der oben angegebenen Destillationstemperatur als das erwartete 4-Propionyl-anisol (p-Methoxy-propiofenon) erwiesen. Die isolierten 2.3 g entsprechen einer Ausbeute von 41.0 %, bezogen auf das eingesetzte reine Propionyl-oxoniumsalz, bzw. einer 50.5-proz. Ausbeute, in Bezug auf das umgesetzte Anisol.

17. Reaktion des O-Acetyl-O,C-dimethyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Benzol

In Anlehnung an Versuch 15 tropften wir in eine Suspension von 20.0 g Acetyl-oxoniumsalz (= 44.28 mmol) in 30 ccm vorgekühltem Methylenchlorid bei -75° unter dauerndem Stickstoffstrom eine Lösung von 13.84 g (= 15.72 ccm) über Natrium frisch destilliertem Benzol (= 4 x 44.28 mmol) in 20 ccm trockenem Methylenchlorid langsam ein. Erst beim Aufwärmen des Ansatzes (ab etwa -30°) trat Reaktion ein, erkenntlich an der zunehmenden Dunklerfärbung der Lösung wie auch des ursprünglich zitronengelben Bodenkörpers unter gleichzeitiger schwacher Chlorwasserstoffentwicklung.

Nach 8-stdg. Stehen unter Verschuß bei -20° , wobei sich die Reaktionsmischung dunkelrot bis braun färbte, wurde die Abscheidung des auch hier gebildeten "Athersalzes" durch erneutes Abkühlen auf -75° und zweistdg. Stehen bei gleicher Temperatur vervollständigt. Ausbeute: 11.5 g (= 93.5 % d.Th.).

Auch die Hydrolyse und weitere Aufarbeitung des methylenchloridhaltigen roten Filtrates bis zur Isolierung des Acylierungsproduktes erfolgte in Analogie zu Versuch 15. Bei der Feinfraktionierung ging das gesuchte Acetophenon zwischen 84 und $86^{\circ}/13$ Torr über und erstarrte im Eisschrank zu farblosen Blättchen, die bereits bei Raumtemperatur wieder schmolzen (Lit-Schmp.: $19-20^{\circ}$). Die Ausbeute betrug 1.0 g (= 18.66% d.Th.). Phenylhydrazon: Schmp. und Mischschmp. $104-106^{\circ}$ (aus Alkohol; Lit. $105-106^{\circ}$).

Die Ausbeuteverhältnisse einiger weiterer Versuche sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle 6

<u>Acylierung von Benzol mit Acyl-oxoniumsalz</u>						
Ver- such- Nr.	Reaktions- Zeit (Std.)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Einwaage Ox.-salz (mmol)	Einwaage Benzol (mmol)	Ausbeute Äthersalz (% d.Th.)	Ausbeute Propioph. (% d.Th.)
1	8	-20	44.28	4x44.28	93.5	18.6
2	32	-20	61.33	1x61.33	nicht	16.2
3	8	-20	63.10	1x63.10	iso-	14.5
4	31	-20	44.50	1x44.50	liert	19.8
5	120	-20	67.53	4x67.53	93.7	19.7
6	4 Woch.	-20	69.74	4x69.74	93.6	20.2

18. Reaktion des O-Propionyl-O,O-diäthyl-oxonium-
hexachloroantimonats mit Benzol

In völliger Analogie zu Versuch 17 suspendierten wir 28.3 g des nach Vorschrift 7 dargestellten Mischpräparates, das 20.21 g reines Propionyl-oxoniumsalz (= 43.39 mmol)

enthielt, mit 3.39 g (= 3.85 ccm) trockenem Benzol (= 43.39 mMol) in 40 ccm vorgekühltem Methylenchlorid und stellten die Reaktionsmischung verschlossen für 132 Stdn. bei -20° in eine Kühltruhe.

Nach dem Abkühlen auf -75° wurde das ausgefallene "Äthersalz" (Ausbeute: 11.5 g, das sind 73.25 % d.Th.) wie üblich isoliert und identifiziert.

Bei der Aufarbeitung des rötlichen Filtrats konnten nach der Hydrolyse und Trocknung 0.92 g (= 15.8 % d.Th.) des erwarteten Propiophenons 95-96 $^{\circ}$ / 13 Torr überdestilliert werden; Schmp. des Semicarbazons 175-177 $^{\circ}$ (aus Alkohol, Lit. 175-180 $^{\circ}$).

19. Reaktion des O-Acetyl-O,O-diäthyl-oxonium-hexachloroantimonats mit Chlorbenzol

In Anlehnung an die Acylierungsversuche 15 bis 18 schlämten wir 23.1 g Acetyl-oxoniumsalz (= 51.14 mMol) bei -75° in trockenem Methylenchlorid unter Stickstoffatmosphäre auf und tropften die entsprechende molare Menge Chlorbenzol zu. Nach dem Erwärmen des ganzen Ansatzes (unter dauerndem Rühren) auf -20° wurde das verschlossene Reaktionsgefäß bei dieser Temperatur in eine Kühltruhe eingestellt.

Nach 4-wöchigem Stehen hatte sich die Reaktionsmischung dunkler gefärbt, jedoch ließ sich nur eine geringe Menge des "Äthersalzes" (2.7 g) ausfällen und isolieren.

Aus dem Filtrat konnten nach der Aufarbeitung bei der fraktionierten Vakuumdestillation nur einige Tropfen einer klaren, farblosen Flüssigkeit (300 mg) aufgefangen werden, die bei 120-125 $^{\circ}$ / 21 Torr übergingen und sich auf Grund des Phenylhydrazons (Schmp. 107-110 $^{\circ}$, Lit. 114 $^{\circ}$) und des Semicarbazons (Schmp. 199-200 $^{\circ}$, Lit. 200-201 $^{\circ}$) als das gesuchte p-Acetyl-chlorbenzol (p-Chlor-acetophenon) erwiesen.

20. N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-chlorid
(= Phosgen-Triäthylamin-Verbindung)

Die in einer Schliffampulle befindliche Lösung von 7.7 g Phosgen (= 70.76 mMol + 10 % Überschuß) in 77 ccm abs. Diäthyläther kühlt man unter strengem Feuchtigkeitsausschluß auf -75° ab und läßt anschließend unter dauern- dem Rühren 7.16 g (= 9.90 ccm) über Kaliumhydroxyd getrock- netes, frisch destilliertes Triäthylamin (= 70.76 mMol) innerhalb von 20 Minuten einlaufen. Bereits bei den ersten Tropfen der Aminzugabe tritt im Gasraum starke Nebekbil- dung und an der Eintropfstelle heftige Reaktion unter so- fortiger Ausfällung eines weißen Niederschlages ein.

Das Absaugen des auch nach zweistdg. Stehen bei -75° noch sehr feinen, äußerst temperatur- und feuchtigkeitsempfind- lichen Kristallbreis gestaltet sich schwierig und die Trocknung vor allem ziemlich langwierig. Es ist daher rat- sam, nach dem raschen Umfüllen in die Stickstoff-Kälte- Fritte das Lösungsmittel nur bis zur breiigen Konsistenz abzusaugen und die Fritte dann sofort an die Hochvakuum- apparatur zu hängen, um den restlichen Äther zu verjagen. Mit vorgekühltem Spatel läßt sich die Substanz nun leicht auflockern und zu Ende trocknen. Auf ein Nachwaschen mit Äthylchlorid oder Äther kann verzichtet werden, da bei Phosgenüberschuß die Verbindung direkt analysenrein an- fällt.

Die Trocknungszeit bei -75 bis -70° im Hochvakuum be- trägt etwa 12 Stunden. Man erhält ein weißes, feinkristal- lines Pulver, das auf Grund der Analysendaten die Zusammen- setzung des erwarteten N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium- chlorids zeigt. Ausbeute: 12.8 g (= 90.4 % d.Th.).

115.8 mg Subst.: 11.2 ccm 0.1n AgNO_3 = 39.71 mg Cl
119.4 mg Subst.: 5.6 ccm 0.1n HCl = 56.67 mg $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOC}_12$	Ber.	Cl	35.44	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50.56
(200.11)	Gef.	Cl	34.31	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50.87

Auf Grund der überaus hohen Empfindlichkeit der Phosgen-Triäthylamin-Verbindung lassen sich die Chloranalysen nur unter besonderen Bedingungen und unter Berücksichtigung größerer Fehlergrenzen durchführen. Bei schnellem Einwiegen unter Stickstoff in doppelten Cellophantütchen und sofortigem Aufschluß sind jedoch bei einiger Übung reproduzierbare Werte erzielbar, die aber beim Chlor immer um etwa 1 % zu tief liegen.

Versuche, die Verbindung in Methylenchlorid (statt in Diäthyläther) darzustellen, scheiterten an der großen Löslichkeit in diesem Solvens, das sich zudem unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht mehr quantitativ durch Verdampfen entfernen ließ. Teilweise wurden bis zu 50 Gewichts-% Lösungsmittel festgehalten!

Allgemeine Eigenschaften: Die weiße feinkristalline Substanz ist, wie schon oben erwähnt, äußerst feuchtigkeit- und temperaturempfindlich. Bereits beim Berühren mit dem Spatel tritt teilweise Verflüssigung und Gasblasenbildung auf. Ein exakter Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, da bereits oberhalb -20° ein Zersetzungsdampfdruck auftritt und die Verbindung sich im Sinne der weiter unten beschriebenen Zersetzungsreaktionen umwandelt. Selbst unter Luftausschluß eingeschmolzen zersetzt sich das Produkt innerhalb einiger Minuten. Unter Stickstoff und bei tiefen Temperaturen aufbewahrt (unterhalb -50°) ist die Verbindung jedoch wochenlang beständig.

Die Phosgen-Triäthylamin-Verbindung zeigt durchaus den Charakter eines echten Salzes. Sie löst sich leicht in fl. Schwefeldioxyd, auch in Methylenchlorid, ist aber in den üblichen org. Lösungsmitteln, insbesondere in Diäthyläther und Äthylchlorid, schwer bis unlöslich. Bzgl. der Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit vgl. S.67 .

An der Luft riecht die Substanz äußerst unangenehm und erstickend. Unter normalen Bedingungen raucht sie anfangs etwas, bleibt dann aber scheinbar nahezu unverändert als weißer Körper erhalten, der schließlich einen konstanten

Schmelzpunkt (253°) zeigt und sich als Triäthylammonium-chlorid erweist. Bei einer etwas größeren Substanzmenge (>1 g) geht diese Umwandlung sogar unter Wärmeentwicklung vor sich ⁺). - Mit Wasser zusammengebracht reagiert die Phosgen-Triäthylamin-Verbindung äußerst heftig unter Zischen, starker Wärmeentwicklung und Nebelbildung. In einer geschl. Apparatur lassen sich diese Hydrolyseprodukte (Triäthylammonium- und Chlor-Ionen) quantitativ bestimmen (vgl. Analysenwerte).

Unter Feuchtigkeitsausschluß verflüssigt sich die Substanz bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter Zersetzung wie in Versuch 22 eingehend beschrieben.

21. Zur Darstellung des Phosgen-Trimethylamin-Adduktes

Trotz eingehender Versuche gelang es uns nicht, die entsprechende Trimethylamin-Verbindung in Analogie zu Vorschrift 20 darzustellen.

Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Widerspruch zu den Angaben von J.GOUBEAU u.G.WINKELMANN (Lit. 17), nach denen die Darstellung dieser Verbindung sowohl in gasförmiger als auch in flüssiger Phase (aus den Komponenten) möglich sein soll.

22. Die thermische Spaltung der Phosgen-Triäthylamin-Verbindung

a) Durchführung der Zersetzungsreaktion

9.6 g der nach Vorschrift 20 erhaltenen Phosgen-Triäthylamin-Verbindung (= 47.98 mmol) wurden in einer vorgekühlten kleinen Zersetzungsfalle bei -75° an die Hochvakuum-

⁺) Diese eigenartige äußerlich kaum wahrnehmbare Umwandlung in Triäthylammonium-chlorid ist scheinbar auch bei den Versuchen von P.E.WILCOX u. W.A.SCHROEDER (Lit.28) eingetreten, die im Rahmen anderer Arbeiten das Auftreten eines stabilen Körpers als Nebenprodukt beobachteten, in dem sie einen Komplex aus Phosgen und Triäthylamin vermuteten.

apparatur angeschlossen. Nach vollständiger Evakuierung erhöhten wir die Temperatur langsam bis auf 0° . Innerhalb von 3 Stdn. war an der Substanz selbst kaum eine Veränderung festzustellen, jedoch stieg der Zersetzungsdruck stetig an und erreichte zu diesem Zeitpunkt einen Stand von 200 Torr. Gleichzeitig bildeten sich schwache Nebel, und es sublimierte eine leichte watteförmige weiße Masse. Nun wurde auch das Eisbad entfernt, wobei sich innerhalb einer weiteren Stunde die ganze Masse unter Gelbfärbung teilweise verflüsigte und der Zersetzungsdruck auf ca. 700 Torr anstieg.^{+))} Die flüchtigen Bestandteile ließen wir darauf in eine mit Trockeneis gekühlte, evakuierte Vorlage einströmen, in der sich eine farblose Flüssigkeit kondensierte.

b) Aufarbeitung der leichtflüchtigen Produkte

Insgesamt hatten sich über Nacht 3.1 g gasförmige Produkte abgespalten. Durch wiederholte fraktionierte Kondensation ließ sich der Hauptbestandteil des erwähnten Kondensats reinigen. Die farblose, ätherisch riechende, bei Raumtemperatur bereits siedende Flüssigkeit wurde auf Grund der aufgenommenen Dampfdruckkurve (Tabelle 7) als Athylchlorid identifiziert (vgl. S.39). Ausbeute: 2.4 g (= 2.6 ccm), das sind 80.0 % d.Th.

Tabelle 7

<u>Dampfdruckvergleich des Kondensats mit Athylchlorid</u> ⁺⁺⁾						
Temperatur $^{\circ}\text{C}$		-30	-20	-10	0	+10
Druck in Torr	Kondensat	105	187	308	475	705
	Athylchlorid	110.2	187.5	302.0	465.2	691.1
++) Vergleichswerte nach Literaturangaben (Lit. 27)						

+) Geht man direkt auf Raumtemperatur, so wird das Zersetzgs.-gefäß zu heiß, was wiederum eine zu starke Drucksteigerung zur Folge hat. Diese schnellere Zersetzung hat jedoch auf die Art und Menge der Spaltungsprodukte keinen Einfluß.

23. N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-
hexachloroantimonat

7.7 g der nach Vorschrift 20 dargestellten Phosgen-Triäthylamin-Verbindung (= 38.5 mMol) werden bei -75° unter Stickstoff in 50 ccm trockenem Methylenchlorid suspendiert, wobei der größte Anteil in Lösung geht. Nun läßt man bei dauerndem Rühren mit dem Stickstoffeinleitrohr innerhalb von 10 Minuten 11.51 g (= 4.94 ccm) wasserfreies Antimon(V)-chlorid (= 38.5 mMol) aus einer Fortuna-Pipette zutropfen. Unter schwacher Gelbfärbung trübt sich die Lösung, und es fällt bald ein weißer Niederschlag aus.

Nach einstdg. Absitzen unter Verschuß bei -75° wird der Kristallbrei in der Stickstoff-Kälte-Fritte abgesaugt, mit vorgekühltem Äthylchlorid nachgewaschen und dann im Hochvakuum bei 0° getrocknet. Ausbeute: 17.1 g des gesuchten N-Chlorformyl-N,N,N-triäthylammonium-hexachloroantimonats (= 89.1 % d.Th.).

168.2 mg Subst.: 6.7 ccm 0.1n KBrO_3 = 40.79 mg Sb

104.4 mg Subst.: 14.6 ccm 0.1n AgNO_3 = 51.77 mg Cl

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOCl}_2\text{Sb}$ Ber. Sb 24.39 Cl 49.72

(499.16) Gef. Sb 24.25 Cl 49.58

Führt man die Hochvakuumtrocknung dagegen bei -70° durch, so erhält man ein 1 Mol Kristall-Methylenchlorid enthaltendes Präparat in nahezu quantitativer Ausbeute.

144.3 mg Subst.: 4.9 ccm 0.1n KBrO_3 = 29.83 mg Sb

146.1 mg Subst.: 22.2 ccm 0.1n AgNO_3 = 79.07 mg Cl

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOCl}_2\text{Sb} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ Ber. Sb 20.84 Cl 54.63

(584.10) Gef. Sb 20.67 Cl 54.12

Diese Verbindung zeigt die in Tabelle 9 aufgeführten Zersetzungsdrucke, die ziemlich genau dem Dampfdruck des reinen Methylenchlorids entsprechen .

Tabelle 9

<u>Dampfdruckvergleich der Substanz mit Methylenchlorid</u>						
Temperatur °C		-20	-10	0	+10	+20
Druck in Torr	Substanz	50	87	149	235'	340
	Methylen- chlorid +)	45	82	147.4	229.7	348.9
+) Vergleichswerte nach Literaturangaben (Lit. 29)						

Die feinkristalline, weiße Substanz ist recht temperaturstabil und nur wenig hygroskopisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 118-120° (im geschl. Rohr, nach Sintern ab 110° u. Zers.). Von Wasser wird das Salz anfangs nur schwer benetzt. Bzgl. der Leitfähigkeit in fl. Schwefeldioxyd vgl. S. 67.

24. N,N-Dimethyl-carbimidium-hexachloroantimonat

In einer Schliffampulle vermischt man unter Stickstoff 5.37 g frisch destilliertes Dimethylcarbaminsäurechlorid⁺⁺⁾ (= 50 mmol) mit 10 ccm trockenem Methylenchlorid. Nach dem Abkühlen auf -60°) zur schnelleren Abführung der freiwerdenden Reaktionswärme) werden 14.95 g (= 6.42 ccm) wasserfreies Antimon(V)-chlorid (= 50 mmol) aus einer Fortuna-Pipette langsam zugetropft, wobei der durch das Reaktionsgemisch hindurchperlende Stickstoff zugleich als Rührer dient. Kurz nach Beginn des Eintropfens beginnt sich eine weiße Verbindung abzuscheiden. Sobald die erforderliche Menge Antimon(V)-chlorid zugesetzt ist, kühlt man das Reaktionsgefäß auf -75° herunter.

Nach einstdg. Stehen bei dieser Temperatur wird das Kristallisat nach Absaugen in der Stickstoff-Kälte-Fritte, Nachwaschen mit vorgekühltem Äthylchlorid 4 Stdn. im Hochvakuum bei 0° getrocknet. Die farblose, feinkristalline Substanz erwies sich auf Grund der Analysendaten als das N,N-Dimethyl-carbimidium-hexachloroantimonat. Ausbeute: 17.1 g (= 84.2 % d.Th.); Schmp. (im geschl. Rohr, Sintern ab 130°): 136-140°.

++) hergestellt aus Dimethylammonium-chlorid (Lit. 30)

144.5 mg Subst.:	7.01 ccm 0.1n KBrO ₃	= 42.68 mg Sb
142.4 mg Subst.:	20.98 ccm 0.1n AgNO ₃	= 74.39 mg Cl
C ₃ H ₆ ONCl ₆ Sb	Ber. Sb.	29.95 Cl 52.32
(406.58)	Gef. Sb	29.53 Cl 52.24

25. N,N-Diäthyl-carbimidium-hexachloroantimonat

In Analogie zur Vorschrift 23 setzt man 7.6 g frisch destilliertes Diäthylcarbaminsäurechlorid (= 56.05 mMol) mit 16.76 g (= 7.19 ccm) wasserfreiem Antimon(V)-chlorid (= 56.05 mMol) um.

Die Ausbeute an dem farblosen, feinkristallinen bei 96-100° (im geschl. Rohr, Sintern ab 90°) schmelzenden N,N-Diäthyl-carbimidium-hexachloroantimonat beträgt 19.9 g (= 81.9 % d.Th.).

173.5 mg Subst.:	7.94 ccm 0.1n KBrO ₃	= 48.34 mg Sb
226.2 mg Subst.:	31.19 ccm 0.1n AgNO ₃	= 110.59 mg Cl
C ₅ H ₁₀ ONCl ₆ Sb	Ber. Sb	28.01 Cl 48.34
(434.64)	Gef. Sb	27.86 Cl 48.89

26. Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd ⁺⁾

Die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeiten führten wir mittels eines Leitfähigkeitsmessers Type LBR der Wissenschaftlich-Technischen-Werkstätten Weilheim und einer entsprechenden Platinelektrode in einer graduerten Falle von 250 ccm Inhalt unter dauerndem Einleiten von scharf getrocknetem Stickstoff in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° (± 1°) durch (um Zersetzungen der zu vermessenden Substanzen mit Sicherheit auszuschließen).

⁺⁾ vgl. hierzu die Angaben von F. SEEL u. H. BAUER (Lit. 7) und die von F. KLAGES u. Mitarbb. (Lit. 3,9,18) .

Zur Messung selbst wurden etwa 20-40 mg Oniumsalz (in einem kleinen Glasröhrchen genau abgewogen) ⁺⁾ in das ein-kondensierte Schwefeldioxyd schnell eingeworfen und durch Umrühren gelöst. Durch wiederholtes langsames Aufkonden-sieren von weiterem SO₂ ließen sich bequem mehrere Konzen-trationsbereiche mit Hilfe einer Substanzeinwaage vermessen.

Die gefundenen Werte und die sich daraus berechnenden Äquivalentleitfähigkeiten (= molare Leitfähigkeiten) sind, nach Abzug der minimalen Eigenleitfähigkeit des reinen SO₂, in den Leitfähigkeitstabellen 10 bis 15 aufgeführt. Die entsprechenden, sich hieraus ergebenden Leitfähigkeits-kurven finden sich in Abb.1 auf Seite 25 . Als Testsub-stanz verwendeten wir das Diäthyl-oxonium-hexachloroanti-monat-diäthylätherat (= "Äthersalz")-Zum Vergleich wurden die Antimonpentachlorid-Addukte des Dimethyl- und Diäthyl-äthers (Lit.9) in das κ/Λ -Diagramm (Abb.1) mit einge-tragen.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

V = Lösungsvolumen

c = Konzentration in Mol/Liter

R = gemessener Widerstand der Lösung in Ohm

R₀ = Widerstand des reinen Schwefeldioxyds in Ohm

K = Widerstandskapazität der Meßelektrode (=0.631)

k = spezif. Leitfähigkeit der Lösung in Ohm⁻¹.cm⁻¹

k₀ = spezif. Leitfähigkeit des reinen SO₂ in Ohm⁻¹.cm⁻¹

Λ = Äquivalentleitfähigkeit in Ohm⁻¹.cm².Mol⁻¹.l
(= molare Leitfähigkeit)

$$k = K/R$$

$$k_0 = K/R_0$$

$$\Lambda = k - k_0 / c$$

⁺⁾ Da sich bei der äußerst zersetzlichen Phosgen-Triäthyl-amin-Verbindung (vgl. Tabelle 12) keine normalen Ein-waagen durchführen ließen, wurde eine nicht gewogene Menge vermessen und ihr Gewicht anschließend (nach Zu-gabe von Alkohol und Wasser, sowie Abdampfen des SO₂ bei Raumtemperatur) auf Grund einer Chlorbestimmung er-rechnet.

Tabelle 10 Leitfähigkeit des Diäthyl-oxonium-hexachloro-
(Kurve 0) antimonat-diäthylätherats (= "Athersalz")

V ml	c .10 ⁶	$\sqrt{c}$.10 ⁴	R	k-k ₀ .10 ⁷	Λ .10 ⁴
27.5	1496	386	4550	1376	920.3
34.6	1189	344	5550	1126	947.5
42.9	958	309	6750	924	964.6
50.4	816	285	7850	793	972.6
58.0	703	265	8720	713	1015.0
66.2	620	249	10000	620	999.9
70.0	587	242	10250	605	1030.0
73.2	561	237	10750	576	1027.0
81.2	506	225	11850	522	1032.0
88.6	464	215	12750	484	1045.0
96.2	427	206	13750	448	1050.0
Einwaage: 19.9 mg (= 0.041 mmol)				R ₀ = 0.625 .10 ⁺⁶	
				k ₀ = 1.01 .10 ⁻⁶	

Tabelle 11 Leitfähigkeit des O-Acetyl-O,O-diäthyl-
(Kurve 1) oxonium-hexachloroantimonats

V ml	c .10 ⁶	$\sqrt{c}$.10 ⁴	R	k-k ₀ .10 ⁷	Λ .10 ⁴
28.6	2869	535	2790	2251	784.9
34.6	2374	487	3250	1931	813.5
42.9	1914	437	3850	1629	851.1
49.6	1656	407	4350	1440	869.7
60.1	1365	369	5170	1210	886.7
66.6	1232	351	5510	1135	921.4
72.9	1126	335	6100	1024	909.4
81.6	1006	317	6610	944	939.2
87.91	934	305	7100	878	940.6
94.6	868	294	7590	821	946.0
102.5	801	283	8180	761	950.2
Einwaage: 37.1 mg (= 0.082 mmol)				R ₀ = 1.0 .10 ⁺⁶	
				k ₀ = 0.63 .10 ⁻⁶	

Tabelle 12 Leitfähigkeit des N-Chlorformyl-N,N,N-triäthyl-
(Kurve 2) ammonium-chlorids (= Phosgen-Triäthylamin-Verbdg.)

V ml	C .10 ⁶	$\sqrt{C}$.10 ⁴	R	$k-k_0$.10 ⁷	Λ .10 ⁴
27.5	4000	632	2200	2856	714.0
34.6	3180	563	2550	2473	774.7
42.9	2563	506	3040	2074	805.0
50.82	2164	465	3530	1786	847.5
58.5	1880	433	3930	1604	847.5
65.83	1671	408	4310	1462	869.0
73.6	1494	386	4700	1341	891.3
80.4	1368	369	5090	1238	897.4
87.9	1251	353	5490	1148	909.0
95.0	1158	340	5930	1062	908.5
102.9	1069	326	6200	1016	940.6
Einwaage: 22.01 mg (= 0.11 mMol)				$R_0 = 0.525 \cdot 10^{+6}$	
				$k_0 = 1.20 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 13 Leitfähigkeit des N-Chlorformyl-N,N,N-
(Kurve 3) triäthylammonium-hexachloroantimonats

V ml	c .10 ⁶	$\sqrt{C}$.10 ⁴	R	$k-k_0$.10 ⁷	Λ .10 ⁴
28.2	1888	434	3950	1592	843.5
34.6	1541	392	4700	1337	868.4
42.0	1266	355	5600	1122	886.0
50.0	1066	326	6500	966	906.4
58.0	918	303	7400	847	922.8
65.4	814.	285	8300	755	927.2
73.6	723	269	9200	681	941.0
80.4	662	257	9950	629	949.7
87.9	606	246	10850	576	951.5
95.4	558	236	11550	541	969.5
103.2	516	227	12450	502	972.3
Einwaage: 26.6 mg (= 0.053 mMol)				$R_0 = 1.3 \cdot 10^{+6}$	
				$k_0 = 0.48 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 14 Leitfähigkeit des N,N-Dimethyl-carbimidium-
(Kurve 4) hexachloroantimonats

V ml	c .10 ⁶	$\sqrt{c}$.10 ⁴	R	$k-k_0$.10 ⁷	Λ .10 ⁴
27.5	2933	541	3900	1613	549.9
34.6	2332	483	4540	1384	580.3
42.1	1917	438	5260	1194	623.2
50.4	1600	400	6090	1031	644.3
58.5	1379	371	6800	922	669.3
65.4	1233	351	7510	835	677.2
74.0	1089	330	8310	754	692.3
80.4	1003	316	8916	699	697.0
87.5	922	303	9550	655	711.3
95.4	845	291	10400	601	711.7
102.9	784	280	11000	568	725.4
Einwaage: 32.8 mg (= 0.080 mmol)				$R_0 = 1.27 \cdot 10^{+6}$	
				$k_0 = 0.49 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 15 Leitfähigkeit des N,N-Diäthyl-carbimidium-
(Kurve 5) hexachloroantimonats

V ml	c .10 ⁶	$\sqrt{c}$.10 ⁴	R	$k-k_0$.10 ⁷	Λ .10 ⁴
31.6	2529	503	4200	1495	591.3
35.4	2261	475	4500	1395	617.0
42.5	1884	434	5040	1247	661.9
50.8	1576	396	5900	1062	674.4
58.5	1369	370	6590	950	694.5
65.8	1216	348	7200	869	714.8
72.9	1098	331	7710	811	738.9
80.4	995	315	8490	736	739.4
87.5	915	302	9100	686	750.1
94.1	850	291	9650	646	760.8
102.5	781	279	10300	605	775.3
Einwaage : 34.8 mg (= 0.080 mmol)				$R_0 = 0.9 \cdot 10^{+6}$	
				$k_0 = 0.70 \cdot 10^{-6}$	

Literaturverzeichnis

- 1) Richtsätze für die Nomenklatur Chem.Ber.92, XLVII (1959)
(~~Nomenclature of Organic Chemistry IUPAC 1957~~)
- 2) F.KLAGES u. E.ZANGE Angew.Chem. 68, 704 (1956)
F.KLAGES u. E.ZANGE Chem.Ber. 92, 1828 (1959)
- 3) F.KLAGES u. E.ZANGE Liebigs Ann.Chem. 607, 35 (1957)
E.ZANGE Dissertation, Uni München (1957)
- 4) E.MÜHLBAUER Dissertation, Uni München (1957)
- 5) F.MEERWEIN u. Mitarbb. Angew.Chem. 67, 374 (1955)
- 6) F.SEEL Z.anorg.Chem. 250, 331 (1943)
ebenda 252, 24 (1943)
- 7) F.SEEL u. H.BAUER Z.f.Naturforsch. 2 b, 397 (1947)
- 8) H.MEERWEIN und J.prakt.Chem.(2) 134, 51 (1932)
H.MAIER-HÜSER
R.BURWELL jr. Chem.Reviews 1954, 615
- 9) F.KLAGES, H.MEURESCH Liebigs Ann.Chem. 592, 81 (1955)
und W.STEPPICH
- 10) W.E.HANFORD u. J.C.SAUER Org.Reactions III, 124 (1947)
E.WEDEKIND Liebigs Ann.Chem. 323, 246 (1902)
- 11) H.MEERWEIN u. Mitarbb. J.prakt.Chem.(2) 147, 257 (1937)
ebenda (2) 154, 83 (1939)
H.MEERWEIN u. Mitarbb. Liebigs Ann.Chem. 566, 150 (1950)
H.MEERWEIN u. Mitarbb. Chem.Ber. 89, 2060 (1956)
- 12) A.GUTBIER u. W.HAUSSMANN Z.anorg.Chem. 128, 157 (1923)
- 13) G.BADDELEY Quart.Reviews 8, 355 (1954)
P.H.GORE Chem.Reviews 1955, 229
- 14) F.STRAUS Liebigs Ann.Chem. 374, 121 (1910)
- 15) H.A.STAAB Chem.Ber. 89, 1927, (088, (1956)
H.A.STAAB Angew.Chem. 68, 754 (1956)
H.A.STAAB Liebigs Ann.Chem. 609, 75 (1957)
- 16) V.A.RUDENKO u.Mitarbb. J.Gen.Chem.(USSR) 17, 2256 (1947)
nach C.A. 42, 4918 (1948)
- 17) J.GOUBEAU und Z.anorg.Chem. 271, 235 (1953)
G.WINKELMANN
- 18) R.RUHNAU Dissertation, Uni München (1957)
- 19) B.WURTZSCHMITT Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950)
- 20) E.SCHLUEK u. R.WOLSTADT Z.analyt. Chem. 108, 400 (1937)
I.M.KOLTHOFF u.R.BELCHER Volumetric Analyses III, 512 (1927)

- 21) P.PFEIFFER und
O.HALPERIN Z.anorg.Chem.87,335 (1914)
- 22) N.S.ZONEW J.Russ.phys.chem.Ges.48,550(1916)
nach C. 1923 I, 1497
- 23) W.NESPITAL Z.physik.Chem. B 16, 153 (1932)
- 24) W.MENZEL Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 1055 (1942)
- 25) R.BERG Die Chemische Analyse Bd.34 (1935)
W.PRODINGER Die Chemische Analyse Bd.37 (1954)
- 26) A.ROSENHEIM und Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3377(1901)
W.STELLMANN
- 27) LANDOLT-BÖRNSTEIN Physik.-chem.Tabellen HW II,1359
J.GORDON u.W.F.GIAUQUE J.Amer.chem.Soc. 70,1507 (1948)
- 28) P.E.WILCOX und J.org.Chemistry 15, 944 (1950)
W.A.SCHROEDER
- 29) J.H.PERRY J.physik.Chem. 31, 1738 (1927)
C.D.HODGMAN Handbook of Chemistry a.Physics(1943)
- 30) A.HANTZSCH und Liebigs Ann.Chem. 299, 85 (1898)
A.SAUER
- 31) H.K.HALL jr. J.Amer.chem.Soc. 77, 5993 (1958)

Lebenslauf

Am 20. Dezember 1927 wurde ich als Sohn des Walzwerks-Oberingenieurs Franz Lukasczyk und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Witzel, in Duisburg geboren.

Nach Besuch der Volksschule und 5 Klassen der Oberschule in Düsseldorf und einjährigem Oberschulbesuch in Frankfurt/M. wurde ich 1944 als Luftwaffenhelfer und anschliessend zum RAD verpflichtet. Nach Entlassung aus der Kriegsgefangenschaft besuchte ich ab 1946 die Oberrealschule in Traunstein und legte 1948 die Reifeprüfung ab.

Die nächsten zwei Jahre arbeitete ich vorwiegend in einem chemischen Betrieb. Im W.S. 50/51 begann ich an der Phil.Theol.Hochschule in Regensburg das Chemiestudium. Am 21.7.55 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Nach Auflösung des Chemischen Institutes in Regensburg immatrikulierte ich 1956 an der Universität München und unterzog mich hier am 13.12.57 der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Im Anschluß daran begann ich mit der vorliegenden Arbeit. - Am 27.12.1957 heiratete ich Helga Schneider.

